24о
690

В.А. Быков

Собрание сочинений

2



Created by free version of 2PDF

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Е.А. БӨКЕТОВ АТЫНДАҒЫ ҚАРАҒАНДЫ МЕМЛЕКЕТТІК УНИВЕРСИТЕТІ

Е.А. Бөкетов

Шығармалар жинағы

Алты томдық

2 том

Қарағанды
2005

Buketov university
Created by free version of 2PDF

ББК 24.1я7
Б 78

Е.А. Бөкетов

Б 78 Шығармалар жинағы: 6 томдық. 2 том / Е.А. Бөкетов; Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті; Ред. кол.: Е.Қ.Көбеев (бас ред.) және т.б. – Қарағанды, 2005, 536 б.

ISBN 9965–442–36–3 (Т2)
ISBN 9965–442–03–7

Е.А. Бөкетов жинағының екінші томында хронологиялық реттілігімен қара, түсті және сирек металдар, анорганикалық заттар технологиясы, геология және физикалық химия саласында 1969-1980 жылдар арасындағы ғылыми еңбектері енгізілген.

Кітап студенттерге, аспиранттарға, химия және металлургия аймағында жұмыс атқаратын ғылыми қызметкерлерге, инженерлерге арналған.

ББК 24.1я7

Кітап «Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургиялық институтының» демеушілік көмегімен шығарылды.

Редакциялық коллегиясы:

Е.Қ. Көбеев (бас редакторы),
С.М. Әдекенов, Қ.А. Бөкетов, М.Ж. Буркеев,
Р.М. Жұмашев, В.П. Малышев, А.С. Масалимов, М.М. Матаев,
З.М. Молдахметов, С.Ш. Тахан, М.Ж. Толымбеков.

Б 1701000000
00 (05) – 06

ISBN 9965–442–36–3 (Т2)
ISBN 9965–442–03–7

© ҚарМУ, 2005

Buketov university
Created by free version of 2PDF

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им.Е.А. Букетова

Е.А. Букетов

Собрание сочинений

В шести томах

том 2

Караганда
2005

Buketov university

Created by free version of 2PDF

ББК 24.1я7
Б 78

Е.А. Букетов

Б 78 Собрание сочинений: в 6-ти томах. Т.2. / Е.А. Букетов; Караганд. гос. университет им. Е.А. Букетова; Ред. кол.: Е.К. Кубеев (гл. ред.) и др. – Караганда, 2005, 536 с.

ISBN 9965-442-36-3 (Т2)
ISBN 9965-442-03-7

Во втором томе сочинений Е.А. Букетова в хронологическом порядке представлены научные публикации в периодической печати с 1969 по 1980 годы, посвященные проблемам в области черных, цветных и редких металлов, технологии неорганических веществ, геологии и физической химии.

Книга рекомендуется студентам, аспирантам, инженерам и научным сотрудникам, работающим в области химии и металлургии.

ББК 24.1я7

Книга издана при спонсорской поддержке РГП НЦКПМС «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева»

Редакционная коллегия:

Кубеев Е.К. (гл. редактор),
Адекенов С.М., Букетов К.А., Буркеев М.Ж., Жумашев Р.М., Малышев В.П., Масалимов А.С., Матаев М.М., Молдахметов З.М., Тахан С.Ш., Толымбеков М.Ж.,

Б 1701000000
00 (05) – 06

ISBN 9965-442-36-3 (Т2)
ISBN 9965-442-03-7

© КарГУ, 2005

Buketov university
Created by free version of 2PDF

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА.
ТОМ VI

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РУД ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ КАЗАХСТАНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1 9 6 9

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборнике приводятся результаты исследований по подготовке руд к плавке, интенсификации металлургических процессов; изучено поведение титана, железа и других элементов в процессе переработки руд. Освещены также вопросы получения и использования комплексных раскислителей и огнеупоров из минерального сырья Казахстана.

Сборник рассчитан на работников научно-исследовательских учреждений и предприятий металлургической промышленности.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
В. К. Грузинов (ответственный редактор),
А. А. Акбердин (ответственный секретарь),
С. Д. Топорков (заместитель ответственного редактора),
В. В. Михайлов, С. И. Лаппо, С. С. Волков.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Е. А. БУКЕТОВ, С. С. ВОЛКОВ, В. К. ГРУЗИНОВ,
Г. В. МЕДВЕДЕВ, С. И. ЛАППО, В. Т. ЕШМАГАМБЕТОВ,
С. А. ПОПОВА, Ш. Н. ГУБАЙДУЛЛИН, В. И. ГУДОВ,
И. Г. ФАДЕЕВ, В. И. БАРАНОВ

РАСКИСЛЕНИЕ СТАЛИ СПЛАВОМ АМС, ВЫПЛАВЛЕННЫМ ИЗ ДЖЕЗДИНСКИХ БЕДНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД

По существующей технологии выплавки сталь раскисляют вводом в металл кремния, марганца и алюминия в виде соответствующих ферросплавов (ферросилиций, ферромарганец и чушковый алюминий). Как правило, указанные сплавы присаживают раздельно, хотя более предпочтительно использование комплексных раскислителей [1-3]. В числе последних особое внимание сталеплавильщиков привлекает сплав АМС, основными составляющими которого являются кремний, марганец и алюминий. Рекомендации относительно оптимального состава АМС весьма противоречивы, однако большинство исследователей отмечает благоприятное влияние раскисления указанным сплавом на качество стали [1-7].

Сплав АМС ферросплавной промышленностью не поставляется. Для опытов его обычно получают сплавлением соответствующих ферросплавов и электролитического алюминия в электропечи, что значительно удорожает стоимость и сплава, и раскисления.

Отмеченные обстоятельства, на наш взгляд, являются основными причинами, сдерживающими применение сплава АМС в «большой металлургии». Между тем академик М.А. Самарин еще в 1956 г. писал [1]: «Благотворное влияние применения комплексных раскислителей на результаты как предварительного, так и окончательного раскисления требует расширения исследований с целью установления в первую очередь оптимального состава комплексных раскислителей и методов их производства.

Необходимость расширения применения комплексных раскислителей была признана еще в 1933 г. на Первом Всесоюзном съезде по качественным сталям, но следует признать, что ныне объем производства комплексных раскислителей далеко не соответствует возросшему производству стали в стране. Ненормальным следует признать положение при котором производство таких комплексных раскислителей, как АМС и КМК, до сих пор не организовано на ферросплавных заводах».

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Сказанные более 10 лет назад слова тем более справедливы сейчас.

Химико-металлургический институт АН КазССР на протяжении ряда лет проводит работу по получению сплава АМС электротермическим способом [8-10]. Для выплавки АМС используются бедные джездинские марганцевые руды и высокозольный (35-51% золы) экибастузский уголь. Процесс ведется бесшлаковым способом. Поскольку пустая порода указанных бедных марганцевых руд состоит из кремнезема и глинозема (SiO_2 – 44, Al_2O_3 – 8%), а зола экибастузского угля представлена кремнеземом и глиноземом (SiO_2 – 65, Al_2O_3 –25%), то в металлический расплав переходят одновременно марганец, кремний и алюминий. Используя одну и ту же руду, а уголь различной зольности, можно несколько изменять и состав получаемого сплава.

При опытном производстве АМС содержание марганца, кремния и алюминия в сплаве колебалось в пределах: Mn – 25-40%; Si – 35-55 и Al – 6-16%. Такое соотношение элементов-раскислителей в сплаве в основном обеспечивает попадание в заданный анализ по содержанию кремния и марганца применительно к широкому сортаменту спокойных углеродистых сталей (при условии некоторой корректировки количества вводимых Si, Mn и Al присадкой обычных ферросплавов).

Промышленное опробование указанного сплава было произведено в 1963-1966 гг. на металлургическом заводе им. А. К. Серова. За этот период в мартеновском цехе завода проведено 82 плавки, на которых для окончательного раскисления в ковш присаживали сплав АМС.

Плавки проводились по принятой в цехе технологии в мартеновских печах емкостью 180 *т* с выпуском в два ковша.

Для получения сравнительных данных в один из ковшей присаживался сплав АМС из расчета введения кремния на заданный предел в готовой стали (на 6 плавках сплав давали в оба ковша). Недостающее количество марганца и алюминия добавлялось присадками ферромарганца и чушкового алюминия. Сплав АМС содержал Mn – 30, Si – 45, Al – 12, Fe – 12, P – 0,05, C – 0,04%. В другой ковш, как обычно, подавался 45-процентный ферросилиций, ферромарганец и алюминий. Количество кремния, марганца и алюминия, вводимых в ковш, было примерно одинаковым в том и другом случае. Данные о расходе раскислителей на опытных плавках по группам марок стали представлены в таблице 1.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Таблица 1

Средний расход раскислителей, присаживаемых в ковш на опытных плавках

Марка стали	Технология раскисления	Количество плавок	Расход раскислителей кг/т стали				Всего дано раскислителей, кг/т	Уменьшение расхода ферросплавов		Расход алюминия, присаживаемого в ковш, по сравнению с расходом алюминия при обычном раскислении, %
			АМС	45% ферросилиция	ферромарганца	алюминия		кг/т	%	
10	С АМС,	10	750	-	3,30	0,05	10,85	4,08	27,3	5,37
	обычная	9	-	7,50	6,50	0,93	14,93			
20	С АМС,	9	3,50	-	3,40	0,41	7,31	2,19	23,1	51,30
	обычная	9	-	3,90	4,80	0,80	9,50			
35-45, Д	С АМС,	46	3,40	-	6,70	0,13	10,23	1,80	15,0	30,20
	обычная	42	-	3,50	8,10	0,43	12,03			
41 Х	С АМС,	4	3,45	-	-	0,29	3,74	1,58	29,7	40,30
	обычная	3	-	3,20	1,40	0,72	5,32			
40 Х – 45 Х	С АМС,	6	3,35	-	-	0,04	3,39	1,98	36,9	7,15
	обычная	6	-	3,35	1,46	0,56	5,37			
40 ХН	С АМС,	7	3,30	-	-	0,16	3,46		33,7	29,60
	обычная	7	-	3,27	1,41	0,54	5,22	1,76		

Качество металла оценивали по результатам текущего контроля. Кроме того, на отдельных плавках определяли загрязненность металла неметаллическими включениями и контролировали величину аустенитного зерна и дополнительно к обычному химическому анализу определяли остаточное количество алюминия в металле.

По химическому составу все плавки были выпущены в пределах заданного анализа. Угар марганца с применением сплава АМС в среднем составил: на малоуглеродистых марках стали (10, 20) - 24,5 и среднеуглеродистых (35, 40, 45, Д) - 19,0, а при обычном раскислении, соответственно, – 25,2 и 14,9%. Содержание алюминия в обоих случаях было практически одинаковым. Данные о среднем содержании кремния, марганца и алюминия приведены в таблице 2.

Загрязненность металла неметаллическими включениями проверяли металлографическим способом на 30 плавках в кованом квадрате 100 *мм*. Образцы отбирали в основном от головных штанг (на четырех плавках были отобраны пробы от головных, средних и задних штанг).

Created by free version of 2PDF

Bukrov university

Оценку неметаллических включений производили по шкале ГОСТ 1778-62. Из таблицы 3 видно, что загрязненность металла при раскислении сплавом АМС и обычном раскислении примерно одинакова, но заметна тенденция некоторого уменьшения содержания включений в первом случае.

Таблица 2

Среднее содержание Si, Mn и Al в *металле опытных плавок*

Марка стали	Технология раскисления	Количество плавок	Содержание элементов, %		
			Si	Mn	Al
10, 20	С АМС, обычная	12 12	0,27 0,25	0,49 0,49	0,016 0,019
35 – 45, Д	С АМС, обычная	33 33	0,26 0,27	0,64 0,66	0,025 0,027
40Х – 45Х 40 ХН	С АМС, обычная	16* 14	0,23 0,24	0,62 0,63	0,026 0,030

- Содержание алюминия для данной группы определено на 8 плавках

Таблица 3

Загрязненность металла неметаллическими включениями

Марка стали	Технология раскисления	Количество		Средний балл	
		плавок	образцов	сульфиды	оксиды
10 - 45	С АМС, обычная	23 22	105 101	3,52 3,60	2,25 2,60
40 Х – 45 Х	С АМС, обычная	7 7	14 14	3,61 3,39	2,48 2,84

Контролю на зерно (методом цементации) было подвергнуто 34 опытных плавки. Образцы вырезались из проб, отобранных при разливке. На всех плавках величина аустенитного зерна при раскислении по обычной технологии и с применением сплава АМС практически одинаковая.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Брак товарной заготовки по поверхностным дефектам и макроструктуре при раскислении АМС практически такой же, что и при обычной технологии (табл. 4).

Таблица 4

Брак товарной заготовки по поверхностным порокам в макроструктуре

Марка стали	Технология раскисления	Количество плавок	Годной стали, *т*	Брак, %			
				Поверхностные пороки	В том числе рванины	макро	всего
10, 20	С АМС, обычная	11 10	617,5 573,0	1,04 1,55	0,76 1,24	0,21 0,11	1,25 1,66
35 – 45, Д	С АМС, обычная	29 22	1874,8 1400,9	0,95 0,66	0,64 0,47	0,06 0,16	1,01 0,82
40Х – 45Х	С АМС, обычная	8 5	339,4 295,4	0,68 0,34	0,58 0,31	- -	0,68 0,34
40 ХН	С АМС, обычная	7 6	418,3 376,3	0,58 1,40	0,27 0,40	0,05 0,10	0,68 1,60
среднее	С АМС, обычная	55 43	3250,0 2645,6	0,88 0,94	0,61 0,61	0,08 0,12	0,96 1,06

Повышенный брак по макроструктуре Cm10, раскисленной сплавом АМС, получен за счет одной плавки по заворотам и усадке и не связан с раскислением металла в ковше. Макроструктура заготовки по данным контроля поперечных темплетов плотная и отвечает требованиям ГОСТа и ТУ. Общая и центральная пористость в сравниваемых случаях была практически одинаковой и не превышала 1 балла.

Механические свойства металла, раскисленного с применением АМС и обычных ферросплавов, также были одинаковыми и удовлетворяли требованиям механических испытаний (табл.5).

Таким образом, приведенные данные говорят о возможности применения в сталеплавильном производстве сплава АМС, выплавленного из необогащенной марганцевой руды с использованием

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Таблица 5

Результаты механических испытаний стали, раскисленной АМС и по обычной технологии

Марка стали	Профиль, мм	Технология раскисления	К-во плавок	К-во испыта-ний	$\sigma_т$ кгс/мм^2	$\sigma_в$ кгс/мм^2	δ, %	Ψ, %	$a_к$ кгс/см^2
10	□ 100	С АМС,	2	2	30,90	42,45	33,80	71,05	-
	»	обычная	2	3	30,93	41,60	33,63	70,96	-
10	□ 140	С АМС,	3	3	31,85	49,90	37,00	70,60	-
	○ 150	обычная	2	2	31,85	42,45	34,90	72,65	-
25	□ 100	С АМС,	3	3	33,20	47,40	33,30	64,20	-
	»	обычная	2	2	33,10	49,00	32,00	61,95	-
	□ 140	С АМС,	2	2	34,65	48,25	35,10	62,95	-
	○ 150	обычная	3	3	35,00	48,50	32,65	63,10	-
35	□ 100	С АМС,	2	2	38,80	61,10	24,60	48,85	-
	»	обычная	2	2	42,00	63,75	26,40	54,50	-
40	□ 100	С АМС,	2	2	42,65	64,40	25,70	47,40	-
	»	обычная	2	2	41,80	63,65	25,20	51,90	-
	□ 100	С АМС,	1	1	42,40	65,00	28,80	46,00	-
	○ 150	обычная	2	2	41,85	68,85	23,90	46,95	-
45	□ 100	С АМС,	7	7	41,67	66,65	24,40	47,73	-
	»	обычная	5	5	43,26	68,12	24,66	50,40	-
	□ 150	С АМС,	3	3	43,83	68,90	23,73	46,30	-
	»	обычная	3	3	44,80	60,00	21,60	43,10	-
Д	□ 100	С АМС,	2	2	45,20	70,50	23,00	44,50	7,40
	»	обычная	2	2	45,05	72,55	22,80	47,65	7,55
	□ 140	С АМС,	6	6	43,70	68,57	23,60	47,80	7,50
	○ 150	обычная	7	7	44,50	69,56	23,23	47,47	7,27
41 Х	○ 100	С АМС,	6	12	100,40	11,70	14,20	53,00	10,20
	○ 160	обычная	6		97,70	109,40	14,80	54,80	9,80
40 Х	□ 100	С АМС,	5	10	96,80	108,80	14,10	54,50	10,20
	□ 100	обычная	5	10	105,10	114,00	13,80	50,50	9,80

Bukeтov university

Created by free version of 2PDF

высокозольного экибастузского угля. Это следует подчеркнуть, поскольку существует мнение о непригодности сплава указанного состава для раскисления стали. Такой взгляд базируется в основном на устаревших воззрениях о роли алюминия в процессах раскисления. Исследования последнего десятилетия, значительно углубившие наши представления о физико-химических закономерностях очищения стали от неметаллических включений (в частности, при раскислении алюминием), позволяют иначе подойти и к требованиям в отношении состава АМС. Основополагающими, на наш взгляд, должны быть требования получения стали заданного состава, подразумевая под этим содержание тех или иных элементов, содержание газов, неметаллических включений, их состав и форму, т. е. факторов, [1] определяющих качество металла.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости более детального проведения работ в этом направлении, однако уже сейчас можно привести ряд соображений доказывающих целесообразность промышленного производства сплава АМС электротермическим способом.

Результаты, отраженные в таблице 1, показывают, что при замене обычных раскислителей сплавом АМС достигнуто сокращение общего расхода ферросплавов, присаживаемых в ковш, на 15-37% (на 1,6-4,0 *кг/т* стали). На всех плавках с применением АМС была исключена присадка 45-процентного ферросилиция, а при выплавке хромистых сталей исключалась присадка и ферромарганца.

Сплав АМС из бедной марганцевой руды оказался заменителем двух ферросплавов (ферромарганца из марганцевых руд с содержанием 48-50% марганца, ферросилиция из кварцита с содержанием кремнезема выше 92%) и алюминия, для производства которого необходим чистый глинозем. Особое значение имеет резкое (до 95%) сокращение расхода чушкового алюминия на раскисление стали. Иначе говоря, алюминий, потребляемый в сталеплавильном производстве, может быть высвобожден для других отраслей промышленности, где он крайне необходим. Последнее весьма важно в связи с наметившейся в последнее время тенденцией увеличения расхода алюминия для раскисления стали.

Вследствие снижения расхода раскислителей, а также относительно низкой стоимости сплава АМС было достигнуто некоторое снижение себестоимости выплавляемой стали. Предварительные расчеты показывают, что применение сплава АМС обеспечивает эконо-

[1] Стоимость сплава АМС определена по данным опытно-промышленного производства на Зестафонском заводе ферросплавов.

Created by free version of 2PDF
Buket University

мию на 1*т* стали по маркам: 10 – 0,32 *руб*; 20 – 0,16 *руб*; Д – 0,12 *руб*; 40Х – 45Х – 0,18 *руб*.

В расчетах принята следующая стоимость 1*т* раскислителей: ферромарганец – 99, 45-процентный ферросилиций – 68, алюминий – 280, сплав АМС – 100*руб*. (эти цены действовали до 1967 г.).

Значительный экономический эффект ожидается и в ферросплавной промышленности. Ориентировочно его можно оценить исходя из следующих соображений. Тонна описанного сплава по содержанию в нем марганца, кремния и алюминия эквивалентна 1,5*т* смеси используемых раскислителей (ферромарганца, 45-процентного ферросилиция и алюминия). Стоимость 1,5*т* смеси 145 *руб*., а1*т* АМС – 100*руб*. Следовательно, производство только 100 тыс. *т* сплава АМС в год обойдется на 4,5 млн. *руб*. дешевле производства указанной смеси раскислителей. Учитывая объем потребления 45-процентного ферросилиция сталеплавильной промышленностью, можно полагать, что потребность в сплаве АМС будет в несколько раз больше названной нами величины (100 тыс. *т* в год). Соответственно этому будет более значительным и общий экономический эффект от применения этого сплава.

Добавим также, что на получение 1 *т* АМС расходуется всего 1,5-1,6 *т* бедной марганцевой руды, что гораздо меньше того количества дефицитных первосортной марганцевой руды, чистых кварцитов и глинозема, которые необходимы для выплавки 1,5 *т* смеси раскислителей. С уменьшением потребности в рудах снизятся эксплуатационные и транспортные расходы, связанные с производством ферросплавов.

При анализе таблицы 1 следует иметь в виду, что на заводе им. А. К. Серова тщательно проводят предварительное раскисление ферромарганцем и доменным ферросилицием при выплавке углеродистых сталей или силикомарганцем – хромистых сталей. В большинстве же мартеновских цехов раскисление доменным ферросилицием в печи не делается и, следовательно, содержание кремния в металле при выпуске его более низкое, чем в нашем случае. Поэтому можно полагать, что в других цехах расход АМС, присаживаемого в ковш, возрастет при соответствующем сокращении расхода ферромарганца. Вследствие увеличения доли АМС одновременно отпадет и необходимость присадки чистого алюминия.

Сокращение расхода раскислителей при использовании сплава АМС обусловлено меньшей долей в нем балластного железа по сравнению с обычными ферросплавами. Так, если общее количество железа в доменном ферромарганце и 45-процентном ферросилиции, приса-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

живаемым в ковш, составляет 35-40%, то в АМС оно не превышает 12%.

Уменьшение доли балластного железа предполагает не только сокращение расхода ферросплавов, но и обеспечивает меньшее снижение температуры металла в ковше при раскислении, т. е. позволяет иметь более низкую температуру металла на выпуске. К этому следует добавить, что сплав АМС отличается более низкой температурой плавления: на термограммах, снятых пирометром Курнакова, температура полного расплавления сплава не превышала 1100°С (при начале плавления около 900°С), тогда как у 45-процентного ферросилиция и доменного ферромарганца колеблется в пределах 1250-1300°С.

Отмеченные преимущества особенно важны для кислородно-конвертерного производства, поскольку конвертерная сталь полностью раскисляется в ковше. В ближайшие годы доля спокойной стали в том числе и низколегированной, выплавляемой в конвертерах, значительно возрастет. В последнем случае количество ферросплавов, задаваемых в ковш, резко увеличивается. В этих условиях сплав АМС может оказаться наиболее приемлемым раскислителем.

Так, на Криворожском металлургическом заводе при выпуске 55-тонной плавки стали марки 35ГС в ковш приходится давать около 1500 *кг* смеси 45-процентного ферросилиция с ферромарганцем (при замене 45-процентного ферросилиция более дорогим 75-процентным – 1130 *кг),* в то время как необходимое количество сплава АМС (40% Mn, 45% Si) составит всего 970 *кг.*

Большое преимущество сплава АМС для внепечного раскисления – его порошкообразное состояние. Порошок АМС, попадая на поверхность металла, сливаемого в ковш, растворяется практически мгновенно, обеспечивая равномерное распределение марганца и кремния в стали, чего нельзя сказать в отношении обычных ферросилиция и ферромарганца.

Способность сплава АМС к саморассыпаемости позволяет использовать его для приготовления экзотермических раскислителей. Достоинства таких раскислителей при выплавке легированных сталей очевидны, но основное препятствие для их применения – необходимость в тонком измельчении ферросплавов. При наличии сплава АМС, выплавленного электротермическим способом, такая операция не требуется.

Отмеченные преимущества не исчерпывают всех возможных благоприятных перспектив, связанных с организацией промышленного производства дешевого электротермического сплава АМС. Надо под-

Библ. Е.Н. Букетова атындағы
Қарағанды мемлекеттік университеті
ғылыми кітапханасы

Buketov University
Created by free version of 2PDF

черкнуть, однако, что речь идет о применении АМС для раскисления большинства рядовых спокойных марок стали, а не только высококачественных, как это обычно мыслится при рассмотрении проблемы использования этого комплексного раскислителя. Ожидаемое улучшение качества рядового металла важно само по себе. Ясно одно: производство сплава АМС на базе бедных марганцевых руд и высокозольных углей заслуживает серьезного внимания и металлургов, и планирующих органов.

Выводы

1. Проведенные испытания сплава АМС для раскисления мартеновской стали свидетельствуют о возможности широкого использования его в качестве раскислителя в сталеплавильном производстве. Применение АМС обеспечивает получение стали, которая по своим свойствам удовлетворяет требованиям, предъявляемым к качественному металлу.

2. Использование сплава АМС взамен обычно присаживаемых в ковш 45-процентного ферросилиция и ферромарганца обусловливало снижение общего расхода ферростали; количество чушкового алюминия, присаживаемого стали, количество чушкового алюминия, присаживаемого в ковш, на опытных плавках колебалось в пределах 5,37-51,3% от обычного его расхода в зависимости от марки выплавляемой стали.

3. Вследствие относительно низкой стоимости сплава АМС, а также в результате уменьшения общего расхода раскислителей при раскислении стали комплексным сплавом достигнуто снижение себестоимости стали в пределах 0,12-0,35 *руб/т.*

ЛИТЕРАТУРА

1. А.М. Самарин. Физико-химические основы раскисления стали. М., 1956.

2. Ф.П. Еднерал. Электрометаллургия. М., 1955.

3. К.Г. Трубин, Г.Н. Ойкс. Металлургия стали. М., 1957.

4. А.Н. Морозов, А.И. Строганов. Раскисление мартеновской стали. М., 1957.

5. В.Е. Соколов, П.В. Умрихин. К вопросу раскисления низкоуглеродистой стали. «Физико-химические основы производства стали». «Тр. IV конференции по физико-химическим основам производства стали». М., 1960.

6. Гоань Ань-минь, В.А. Мчедлишвили, А.М. Самарин. Процесс раскисления стали комплексными сплавами кремния, марганца и алюминия. «Извес-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

ния АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо». М., 1962.

7. Ю.Г. Форыст, В.А. Мчедлишвили, А.М. Самарин. Влияние раскисления комплексным сплавом марганца, кремния, алюминия на содержание и состав оксидных включений в стали. «Тр. Ин-та металлургии АН СССР». М., вып. 5, 1960.

8. Г.В. Медведев, Е.Ф. Свадковская. Получение сплава АМС из джездинской марганцевой руды с использованием экибастузского угля. «Сталь», 1962. № 2.

9. Г.В. Медведев, Е.А. Букетов, Е.Ф. Свадковская, Т.Г. Габдуллин. Комплексное использование марганцевых руд Центрального Казахстана для выплавки марганцевых сплавов. «Всесоюзное совещание ферросплавщиков», «Тр. НТО ЧМ», т. XXXII. М., 1963.

10. Х.Н. Кадарметов, В.Л. Колоярцев, В.И. Шмельков, Я.С. Щедровицкий, А.Д. Крамаров, Н.В. Толстогузов, И.С. Козак, Г.В. Медведев. Использование руды джездинского месторождения для производства сплавов с марганцем. «Всесоюзное совещание ферросплавщиков», «Тр. НТО ЧМ», т. XXXII. М., 1963.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
Труды химико-металлургического института.
Том VII

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РУД ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «Наука» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1 9 6 9

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборнике опубликованы результаты исследований по химии и технологии селена и теллура, данные по распределению щелочных металлов в расслаивающихся системах, по получению и переработке щелочных алюминатов, извлечению глинозема из различных видов алюминийсодержащего сырья, а также новые методы анализа таллия, серебра, теллура. Приведены результаты полупромышленных испытаний, способов переработки молибденового концентрата и алунита.

Сборник рассчитан на инженерно-технических и научных работников, занимающихся вопросами металлургии цветных и редких металлов.

Редакционная коллегия:
Е.А. Букетов (ответственный редактор),
Г.Л. Ахметова (ответственный секретарь),
М.И. Бакеев, С.М. Исабаев, А.С. Садуакасов.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

М. З. УГОРЕЦ, Е. А. БУКЕТОВ

О ТЕРМОГРАФИЧЕСКОМ ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Термографический метод исследования кинетики химических процессов является вариантом неизотермического метода, с точки зрения температурного режима, и вариантом термокинетики, с точки зрения измеряемого в процессе свойства (температура, теплота). Простота его привлекла в последние годы большое внимание исследователей. Вместе с тем ввиду различного подхода к термографическому изучению кинетики предложены весьма различные методы. Цель настоящей работы - дать краткий обзор этих методов.

Определяющей предпосылкой применения термографии к изучению кинетики процессов является пропорциональность между количествами реагирующих веществ и выделяющегося при этом тепла. Сложные процессы, протекающие с наложением нескольких стадий, исключаются из рассмотрения, хотя использование высокочувствительных микрокалориметров [1] с малыми скоростями нагрева расширяет область применения термографии, увеличивая ее разрешающую способность. Большинство исследователей отдает предпочтение дифференциально-термическому варианту термографии (ДТА) с записью разницы температур между центрами исследуемого и эталонного образцов. Этим же методом пользовались почти все авторы, применявшие термографию к изучению кинетики. Теория и практика ДТА подробно описана в монографиях Л.Г. Берга [2] и Г.О. Пилояна [3]. В последней обсуждаются и некоторые вопросы кинетики в ДТА.

Первыми работами в рассматриваемом нами плане следует считать, по-видимому, работы Муррея и Уайта [4, 5], Сьюэлла [6], Киссингера [7, 8], Борхардта и Даниельса [10].

Муррей и Уайт [4] измерили скорость изотермической дегидратации глин, рассчитали соответствующие кинетические константы и на основании этих данных построили кривые зависимости скорости реакции от времени для постоянной скорости нагрева. Эти искусственно полученные кривые аналогичны по форме ДТА-кривым: температуры максимума скорости близки пиковым температурам на ДТА-кривых и в одинаковой степени меняются от скорости нагрева. Сьюэлл [6] на-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

шел, что пиковая температура кривых ДТА при различных скоростях нагрева весьма точно определяется уравнением Муррея и Уайта.

Дальнейшее развитие этого вопроса дано Киссингером [7, 8]. Он исходит из того, что в точке максимального отклонения дифференциальной кривой (в точке пика) скорость химического процесса максимальна при условии постоянства скорости нагрева. Обосновывается это положение приведенными выше экспериментальными работами, а также следующими не вполне строгими положениями. Разницу температур центров исследуемого и эталонного образцов можно выразить так:

$$\Theta = f\left(\frac{dq}{d\tau}\right) = const, \qquad (1)$$

где Θ – разница температур ;

$dq/d\tau$ – скорость выделения тепла благодаря химической реакции;

$f(dq/d\tau)$ – функция скорости реакции, которая включает также любые вторичные эффекты реакции (изменение объема, плотности или термических свойств). Дифференцируя, получаем:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = f'\left(\frac{dq}{d\tau}\right)\cdot\frac{d^2q}{d\tau^2}. \qquad (2)$$

Если $d^2q/d\tau^2$ равно нулю, то и $d\Theta/d\tau$ равно нулю. Следовательно, максимальное значение $dq/d\tau$ (скорость процесса) соответствует максимальному значению разницы температур.

Далее автор дает метод расчета основных формально-кинетических параметров (экспериментальной энергии активации и порядка реакции) для реакций, кинетика которых может быть выражена уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = B(1-x)^n e^{E/RT}, \qquad (3)$$

где x – доля прореагировавшего вещества;

$dx/d\tau$ – скорость реакции;

n – эмпирический порядок реакции;

E – экспериментальная энергия активации.

Известно [9], что большинство реакций «твердое + газ» описывается этим уравнением. Используя положение о максимальной скорости реакции в точке пика, прибегая к приближенному интегрированию уравнения (3) [5] и приближенной оценке некоторых величин, можно получить уравнение для определения энергии активации:

Created by free version of 2PDF

Buketov University

$$\frac{d\left(\ln\frac{\omega}{Tm^2}\right)}{d\left(1\div T_m\right)} = -\frac{E}{R}, \qquad (4)$$

где ω – скорость нагрева, *град/сек;*

T_m – температура пика, °К.

Следовательно, по изменению температуры пика от скорости нагрева можно определить энергию активации. Экспериментальные данные [8] по разложению магнезита, кальцита и других минералов, полученные при скоростях нагрева 3; 4,5; 10 и 12,5°С/*мин* и нанесенные на график по уравнению (4), действительно укладываются на одну прямую. Рассчитанные таким образом энергии активации близки величинам, полученным другими методами. В этой же работе предложен приближенный метод оценки порядка реакции, основанный на зависимости между индексом формы 5, определяемым как отношение тангенсов углов наклона, образованных касательными, проведенными к точкам перегиба термического эффекта, и прямой, проведенной через точку пересечения касательных перпендикулярно к нулевой линии, и порядком реакции

$$n = 1{,}26S^{1/2}. \qquad (5)$$

Эта зависимость также выведена из кинетического уравнения (3). Найденные автором значения порядка реакции для магнезита и кальцита находятся в согласии с результатами измерении при изотермическом режиме. В заключение автор указывает на то, что главный вывод своей работы он видит в доказательстве связи природы самой реакции с положением и формой дифференциального пика, имея в виду возможность дальнейшего совершенствования метода для изучения кинетики.

Более обоснован метод, предложенный Борхардтом и Даниельсом [10] и развитый их последователями [11-13]. В основе выводов лежат уравнения теплового баланса ячеек исследуемого и эталонного веществ. При этом делается допущение, что температуры ячеек в отсутствие реакции теплоемкости и коэффициенты теплопроводности ячеек равны. Естественно, что наилучшим образом они выдерживаются в случае ячеек с мешалками, т.е. в отсутствие градиента температур в ячейке.

Из уравнений теплового баланса получаем

$$dH = C_p d\Delta T + K\Delta T d\tau, \qquad (6)$$

где dH – тепловыделение реакции за время $d\tau$;

Bukeforo University

Created by free version of 2PDF

C_p – теплоемкость содержимого ячейки;

K – коэффициент теплопроводности;

ΔT – изменение температуры в исследуемой ячейке.

После интегрирования получаем

$$\Delta H = KA, \tag{7}$$

где A – площадь, ограниченная отклоненной кривой.

Принимая, что тепло, выделенное в малый интервал времени, прямо пропорционально числу молей, реагирующих за это время, получаем:

$$dH = -\frac{KA}{N_0} \cdot dN, \tag{8}$$

где N_0 – первоначальное число молей реагента;

KA/N_0 – мольная теплота реакции.

Подставляя уравнение (8) в (6), получаем

$$-\frac{dN}{d\tau} = \frac{N_0}{KA}\left[C_p \frac{d\Delta T}{d\tau} + K\Delta T\right]. \tag{9}$$

Учитывая, что

$$N = N_0 - \int_0^{\tau} -\frac{dN}{d\tau} = d\tau, \tag{10}$$

получаем после интегрирования:

$$N = N_0 - \frac{N_0}{KA}\left[C_p \Delta T + Ka\right], \tag{11}$$

где a – площадь под отклоненной кривой в данный момент реакции.

Для константы скорости реакции порядка n по отношению к одному компоненту можно дать выражение

$$\frac{dN}{d\tau} = -k\left(\frac{N}{V}\right)^n V, \tag{12}$$

где V – объем системы;

k – константа скорости реакции.

При подстановке значений N и $dN/d\tau$ выражение для k примет вид:

$$k = \left[\frac{KAV}{N_0}\right]^{n-1} \cdot \frac{C_p \frac{d\Delta T}{d\tau} + K\Delta T}{\left[K(A-a) - C_p \Delta T\right]^n}. \tag{13}$$

Для реакции нулевого порядка

Buketov university

Created by free version of 2PDF

$$k = \frac{N_0}{KAV} \cdot \left(C_p \frac{d\Delta\tau}{d\tau} + K\Delta T \right). \qquad (14)$$

Для реакции первого порядка

$$k = \frac{C_p \frac{d\Delta T}{d\tau} + K\Delta T}{\left[K(A-a) - C_p \Delta T\right]}. \qquad (15)$$

Для реакций с несколькими компонентами соответствующие выражения несколько сложнее.

Подбирая для *n* такое значение, для которого зависимость *k* от температуры будет прямолинейна, находят энергию активации и фактор частоты. Таким образом, из одной кривой

рассчитываются основные параметры реакции (ΔH, *k,E, n)* и фактор частоты. При проведении реакции при постоянном объеме C_p заменяется на C_v.

Основные условия применения метода, накладываемые на изучаемый процесс, следующие:

1. Скорость реакции очень мала при низких температурах, с которых начинается опыт.
2. Реакция протекает почти полностью до достижения наивысшей температуры.
3. Реакция должна сопровождаться измеримым тепловым эффектом.
4. Тепловыделение должно быть пропорционально реагирующим молям реагентов.
5. Кинетика реакции описывается единой константой.
6. Энергия активации не зависит от температуры.

Описанные авторами примеры показывают, что определенные этим методом кинетические факторы находятся в согласии с найденными обычными методами.

Примечательно, что в уравнении (13) величины $C_p(d\Delta T/d\tau)$и $C_p\Delta T$ довольно невелики по сравнению с остальными слагаемыми числителя и знаменателя.

Примечательно, что в уравнении (13) величины $C_p(d\Delta T/d\tau)$ и $C_p\Delta T$ довольно невелики по сравнению с остальными слагаемыми числителя и знаменателя.

Тогда

Bukeitov university

Created by free version of 2PDF

$$k_n = \left(\frac{KAV}{N_0}\right)^{n-1} \cdot \frac{\Delta T}{(A-a)^n}; \qquad (13')$$

$$k_0 = \frac{N_0}{AV}\Delta T; \qquad (14')$$

$$k_1 = \frac{\Delta T}{A-a}. \qquad (15')$$

Позднейшие работы рассматривают различные усовершенствования метода Борхардта и Даниельса. Так, Фриман и Карол [11] предложили подставить в уравнение (13) выражение для k из зависимости Аррениуса:

$$k = Pe^{-E/RT}, \qquad (16)$$

где P – фактор частоты.

Дифференцируя и интегрируя логарифмическую форму получаемого уравнения, имеем:

$$\frac{E}{R} \cdot \frac{\frac{dT}{T^2}}{d\ln[K(A-a)-C_p\Delta T]} = -n + \frac{d\ln\left(C_p\frac{dT}{d\tau}+K\Delta T\right)}{d\ln[K(A-a)-C_p\Delta T]}; \qquad (17)$$

$$\frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\ln[K(A-a)-C_p\Delta T]} = -n + \frac{\Delta\ln\left[C_p\frac{d\Delta T}{d\tau}+K\Delta T\right]}{\Delta\ln[K(A-a)-C_p\Delta T]}. \qquad (18)$$

Графически, откладывая эти зависимости в соответствующих координатах, можно легко получить порядок и энергию активации реакции. Особенно это удобно в случае дробного порядка реакции.

В работе Райха [12] предлагается видоизменение этого метода. Он берет упрощенное выражение для константы скорости по работе [10] (см. уравнение 13') в форме

$$k = \left(\frac{A}{W_0}\right)^{n-1} \frac{\Delta T}{a^n}, \qquad (19)$$

где W_0 – функция начального веса образца*;

$$\mathfrak{C} = \int_0^{\tau} \Delta T d\tau - \int_0^{\tau} \Delta T d\tau$$

* Автор изучал термическое разложение двууглекислой соды на воздухе.

Bukeiov University
Created by free version of 2PDF

Райх указывает, ссылаясь на несколько работ, что упрощенное выражение дает достаточно высокую воспроизводимость. Используя уравнение Аррениуса (16) и

$$T = \tau\omega \;\; ; \;\; d\tau = \frac{dT}{\omega}, \tag{20}$$

он получает следующие уравнения:

$$\lg\left[\frac{\Delta T\omega}{A}\right] = n\lg\left(\frac{a}{A}\right) - \frac{E}{2{,}3RT} + K \;, \tag{21}$$

$$A = \int_{T_i}^{\tilde{}} \Delta T dT \;\; ; \;\; a = \int_{T_i}^{\tilde{}} \Delta T dT - \int_{T_i}^{T} \Delta T dT \;,$$

где K – функция W_0 порядка реакции и фактора частоты.

Беря разность уравнений для двух различных скоростей нагрева, получаем

$$\lg\left[\left(\frac{\Delta T}{A}\right)_1\left(\frac{A}{\Delta T}\right)_2\right] = n\lg\left[\left(\frac{a}{A}\right)_1 \cdot \left(\frac{A}{a}\right)_2\right] + \lg\frac{\omega_2}{\omega_1}. \tag{22}$$

Из уравнения (22) графическим методом находим порядок реакции, затем из выражения (21) тем же методом – энергию активации.

Математический анализ метода Борхардта и Даниельса и сравнение его с методом Киссингера даны Ридом, Вебером и Готфридом [13], которые подчеркивают, что их анализ относится только к жидким перемешиваемым системам ввиду чрезвычайной сложности явлений в неперемешиваемых системах, где из-за конечной теплопроводности материалов возникают трудности математического характера.

За основу берутся несколько преобразованные уравнения из работ [10,11]:

$$-\frac{1}{V}\frac{dN}{d\tau} = Pe^{-E/RT}\left(\frac{N}{V}\right)^n; \tag{23}$$

$$-\frac{1}{V}\frac{dN}{d\tau} = \frac{N_0}{VA}\left[\alpha\frac{d\Delta T}{d\tau} + \Delta T\right]. \tag{24}$$

Принимаются условия:

$$\begin{aligned} T_2 &= W\tau + T_0, \\ T(O) &= T_0, \\ N(O) &= N_0. \end{aligned} \tag{25}$$

Новые обозначения здесь:

τ – отношение теплоемкости ячейки к коэффициенту теплопередачи;

Buketov University

Created by free version of 2PDF

$T_{_}$ – температура эталонной ячейки;

W – скорость нагрева.

Для удобства авторы переходят к безразмерным уравнениям:

$$-\Theta_r' \frac{d\psi}{d\Theta_2} = S\left[\Theta_r' \frac{d\Delta\Theta}{d\Theta_r} + \Delta\Theta\right], \tag{26}$$

$$-\Theta_r' \frac{d\psi}{d\Theta_2} = \xi\psi'' e^{-\epsilon/\Theta}; \tag{27}$$

$$\begin{cases} \Delta\Theta(0) = 0 \\ \psi(0) = 1, \end{cases} \tag{28}$$

где $\Theta \equiv \dfrac{\alpha T}{|A|}$; $\psi \equiv \dfrac{N}{N_0}$; $\tau = \dfrac{\tau}{\alpha}$;

$$\epsilon = \frac{\alpha E}{|A| \cdot R} \equiv \frac{E/R}{|\Delta H|/C_p}; \quad \Theta_2' \equiv \frac{\alpha\omega}{A}; \quad \xi \equiv \alpha P\left(\frac{N_0}{V}\right)^{n-1};$$

S ±1 (в зависимости от знака теплового эффекта).

В дальнейшем, используя уравнения (26, 27), авторы анализируют отдельные участки дифференциальной кривой и дают приближенное и точное решение этих уравнений в численных значениях с помощью электронной вычислительной машины. Суть полученных результатов сводится к следующему.

Для ветви охлаждения зависимость $\ln\Delta T$ от $T\%$ должна быть прямой с наклоном $(\alpha\omega)^{-1}$:

$$-\ln\Delta T \sim \frac{T_2}{\alpha\omega}, \tag{29}$$

откуда можно найти величину α.

В точке максимального отклонения (в пике) скорость реакции имеет определенное значение (ни равное нулю, ни максимальное):

$$-\Theta_2'\left(\frac{d\psi}{d\Theta_2}\right)_p = S(\Delta\Theta)_p = \xi\psi''_p e^{-\epsilon/\Theta_p}, \tag{30}$$

т. е. скорость реакции в пике пропорциональна температуре отклонения. Из соотношения (30) логарифмированием получаем

$$\ln\left(\frac{\varepsilon}{\Theta_r'}\right) = \frac{\epsilon}{\Theta_p} + \ln\left(\frac{-\psi_p'}{\psi_p''}\right). \tag{31}$$

Температура максимума реакции меньше пиковой. Известно, что пиковая температура в ТГА совпадает с температурой максимума скорости

Created by free version of 2PDF
Buketov University

реакции. Таким образом, температура пика ТГА всегда меньше температуры пика ДТА.

Зависимость между температурой пика, скоростью нагрева и энергией активации, данная Киссингером [8] для ДТА, является неточной, так как она выведена из положения о совпадении температуры максимума скорости реакции и температуры пика.

Зависимость формы, величины и положения дифференциальной кривой от различных факторов проявляется следующим образом.

Уменьшение фактора частоты ξ увеличивает температуру пика и уменьшает температурное отклонение. Уменьшение энергии активации ε понижает температуру пика и увеличивает температурное отклонение. Увеличение скорости нагрева резко повышает температурное отклонение и несколько температуру пика. Увеличение α (отношение теплоемкости к теплопередаче) повышает температуру пика и температурное отклонение. Характерно влияние порядка реакции на дифференциальную кривую. При $n = 0$ имеем острый пик и большое температурное отклонение, при повышении пик сглаживается и отклонение уменьшается. Легко заметить, что влияние всех этих факторов на положение пика и температурное отклонение подчиняется уравнениям (30, 31).

В экспериментальной части авторы работы [13] воспроизвели опыты Борхардта и Даниельса [10] по разложению хлористого фенилдиазония, применив, однако, разные скорости нагрева (от 0,68 до 3,92°С/*мин*). Полученные результаты в сравнении с другими исследованиями приведены в таблице. Действительно, кинетические параметры, полученные методом Киссингера, значительно отличаются от параметров, полученных другими методами.

Рид, Вебер и Готфрид [13] на основании приведенных в статье [10] и некоторых неопубликованных сведений тех же авторов построили теоретические дифференциальные кривые с помощью вычислительной машины и сравнили их с экспериментально полученными. Кривые эти весьма хорошо согласуются.

Так, разница в температурном отклонении не превышает 10%, а в температуре пика – 1%. Таким образом, приведенный в работе [13] математический анализ метода Борхардта и Даниельса подтверждает его надежность. Возражения Томпсона [14] по некоторым вопросам работы [13] несущественны.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Кинетические параметры разложения хлористого фенилдиазония

Метод	*E*, ккал/моль	lg*P*	*E*/lg*P*
Рид, Вебер и Готфрид [13]			
Борхардт и Даниельс [10]	30,7	19,7	1,56
Рид, Вебер, Готфрид [13] (из прямолинейной зависимости $\lg K_p$ от $1/T_p$)	28,7	18,4	1,56
Борхардт и Даниельс [10]*	28,3 29,1	18,1	1,56
Мельвин Хьюз и Джонсон [13] (изотермический метод)	28,5 27,025	17,26	1,57
Рид, Вебер и Готфрид [13] (метод Киссингера [8])	16,7	10,8	1,55

* Борхардт и Даниельс [10] проводили опыты при одной скорости нагрева. Анализ представленных в статье [10] графических материалов дает скорость нагрева 1,05 °*С/мин*.

Многие вопросы кинетики в ДТА рассмотрены Г.О. Пилояном [3]. Существенно новые выводы автора в этом плане следующие.

Зависимость между температурой отклонения в данный момент, скоростью превращения в начальный период реакции и общей площадью теплового эффекта описывается уравнением

$$\Delta T = A\frac{dx}{d\tau}. \qquad (32)$$

Максимальное отклонение температуры равно

$$(\Delta T)_m = A\left(\frac{dx}{d\tau}\right)_m, \qquad (33)$$

т.е. пик термического эффекта отвечает максимальной скорости превращения. Это условие выполняется не всегда, но довольно часто*. Общая площадь термического эффекта пропорциональна величине теплового эффекта и является одной из важнейших характеристик термограммы. Как показывает автор, A зависит от условий теплообмена, однако в первом приближении A не должно зависеть от скорости нагрева, о чем свидетельствуют многие экспериментальные данные.

По мнению автора, случаи изменения A от скорости нагрева могут иметь место при выделении газообразных продуктов, скорость диффузии которых может меняться от скорости нагрева или при сильной зависимости теплового эффекта от температуры. Автор рекомендует, как это делали некоторые исследователи, при значительной зависимости A от ω использовать величину A для нулевой скорости нагрева, которую

* Как следует из работы [13], это условие выполняется тем лучше, чем меньше отношение *С/К*.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

можно получить экстраполяцией.

Для определения энергии активации и фактора частоты по одной термограмме предлагаются уравнения

$$\frac{E\omega}{RT_0^2} = \frac{1}{\tau}; \tag{34}$$

$$P = \frac{\omega}{A} e^{+E/RT_0}, \tag{35}$$

где T_0 – температура начала термического эффекта, определяемая как температура, при которой скорость превращения достигает величины, заметно отражающейся на термограмме;

ω – минимальная величина отклонения температуры от нулевой линии, которую уже можно зафиксировать ;

τ – отрезок оси абсцисс *(сек)* от точки минимального отклонения до пересечения касательной в этой точке с нулевой линией (размерность A в *град/сек).*

Зависимость параметров термограммы от массы и дисперсности вещества определяется соотношениями

$$\frac{1}{A} = A' = B' \frac{1}{m}; \tag{36}$$

$$\frac{1}{T_m} \approx A'' - \frac{2R}{E} \ln r, \tag{37}$$

где r – средний радиус частиц исследуемого порошкообразного вещества.

Автор подтверждает предложенные Мурреем, Уайтом и Киссингером зависимости между скоростью нагрева и температурой пика. Вместе с тем он приводит зависимость максимального отклонения от скорости нагрева

$$\lg(\Delta T)_m = A''' + \lg \omega \tag{38}$$

и зависимость положения двух близко расположенных пиков на термограмме вещества от скорости нагрева

$$\frac{1}{T_m'} - \frac{1}{T_m''} = A^{IV} + \left(\frac{R}{E_2} - \frac{R}{E_1}\right) \ln \omega. \tag{39}$$

В работе Г.О. Пилояна и О.С. Новиковой [13] на основе уравнения (32) дан еще один упрощенный метод оценки энергии активации. Подставляя в уравнение (32) выражение для $dx/d\tau$ из уравнения (3), получаем

$$\ln \Delta T = C' + n \ln(1 - x) - \frac{E}{RT}, \tag{40}$$

Buketov University

Created by free version of 2PDF

где C' объединяет все постоянные члены уравнений (3) и (32). Так как уравнение (32) достаточно хорошо выполняется при условии $0,5 > x > 0,4$, то в этом интервале можно пренебречь влиянием $n\ln(1-x)$. Тогда

$$\ln(\Delta T) = C' - \frac{E}{RT} \quad . \tag{41}$$

Таким образом, графически откладывая температурное отклонение против обратной абсолютной температуры при небольших значениях x, находим величину энергии активации. Получены следующие значения E при скорости нагрева 2,4°С/*мин*, навеске 1,1*г (ккал/моль):* для $MgCO_3$ – -32,0 (32,4 у Киссингера [8]), для $CaCO_3$ – 35,4 (35-48,7 по Гарнеру [7] и 43,7 у Киссингера [8]), для $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 17,9 (18 по Гарнеру [7]). Авторы оценивают относительную погрешность этого метода в 15-20%.

Нами [16] для оценки энергии активации разложения гидроокиси меди в щелочном растворе использован иной метод. Рассматривая это разложение как взаимодействие гидроокиси с гидроксил-ионом, для скорости процесса можем написать

$$\frac{dx}{d\tau} = p^n P e^{-E/RT} \quad , \tag{42}$$

где p – активность гидроксил-ионов;

n – число гидроксил-ионов, участвующих в реакции.

Экспериментально было показано, что температура начала разложения закономерно уменьшается с повышением концентрации едкого натра и время, в течение которого дифференциальная кривая находится вне нулевой линии», постоянно. При одинаковых навесках это означает равенство скоростей разложения. Тогда

$$\frac{1}{T} = \frac{2,3Rn}{E} \lg P + M \quad , \tag{43}$$

где M включает все постоянные величины.

Откладывая обратную абсолютную температуру начала разложения от логарифма активности гидроксил-ионов, получаем кривую с явно выраженными тремя участками (2,3 R/E на них соответственно равно 0; $2 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-5}$). Полагая, что n меняется от нуля (для воды) до двух (для концентрации OH^- более 1N), находим энергию активации 22,8 *ккал/ моль*. По-видимому, этот метод может быть использован и для других гидроокисей металлов.

Приведенные работы показывают, что в вопросе оценки кинетических параметров химических превращений с помощью метода ДТА имеется много различных подходов, часто противоречивых и неясных. Поэтому необходимо тщательное экспериментальное исследование указанных параметров на нескольких объектах в различных условиях.

Created by free version of 2PDF

Bulgtow University

Заключение

1. *Площадь термического эффекта и теплота реакции.* В работе Борхардта и Даниельса [10] безоговорочно принимается пропорциональность между A и ΔH вне зависимости от остальных параметров. Г.О. Пилоян [3] уже более осторожно высказывается по этому поводу, имея в виду отдельные экспериментальные работы, где обнаружено нарушение этой пропорциональности при изменении скорости нагрева. По его мнению, это возможно в случае выделения газообразных продуктов или изменения теплового эффекта реакции от температуры. Рид, Вебер и Готфрид [13], повторяя условия опытов Борхардта и Даниельса, показывают сильную зависимость A от ω. В общем случае A будет зависеть от ω. Однако при некоторых экспериментальных условиях (например, высокой теплопроводности вещества, малой навеске и малом размере ячейки) можно достигнуть независимости A от ω. Особенно важна независимость A от ω в методе Борхардта и Даниельса при отсутствии данных о величине теплового эффекта, а также при необходимости оценки неизвестного теплового эффекта реакции.

2. *Температура пика дифференциальной кривой и максимальной скорости реакции.* После блестящих доказательств Рида, Вебера и Готфрида [13], которые показали, что температура максимума скорости реакции находится между температурами перегиба восходящей дифференциальной кривой и пика, вообще говоря, все стало на свои места. Понятно, почему прошлые исследователи получали различные результаты в этом вопросе: в каждом конкретном, случае близость температуры максимума к температуре пика определяется экспериментальными условиями, т. е. отношением CK (теплоемкости к теплопередаче). Лишь при $CK \rightarrow O$ они будут совпадать. По-видимому, разность между ними можно найти, проведя неизотермический опыт с той же скоростью нагрева методом ТГА или обычным химическим.

3. *Порядок химической реакции.* Как мы видели из работ Киссингера [8] и Рида, Вебера и Готфрида [13], порядок реакции n, входящий в кинетические уравнения (3) или (12), в значительной степени определяет форму дифференциальных кривых. Порядок реакции можно найти из индекса формы (по Киссингеру), графическими методами (по Борхардту, Даниельсу-Фриману или Райху). Если энергия активации известна, то порядок реакции разложения гидроокисей металлов в растворах может быть рассчитан нашим методом [16].

Created by free version of 2PDF

Buketov University

4. *Энергия активации реакции.* Для ее определения предложено большое число методов. Расчет энергии активации по изменению положения пика дифференциальной кривой от скорости нагрева обосновывался Мурреем и Уайтом [4, 5], Сьюэллом [6], Киссингером [8]. Еще раньше этот метод был предложен для изучения процессов обжига в твердых телах [17, 18]. Используемое ими уравнение

$$\frac{T_m^2}{\omega} e^{-E/RT_m} = const \qquad (44)$$

аналогично применяемому Киссингером [8]*. Паркинс, Динес и Браун [17], по-видимому, впервые предложившие уравнение (44), подчеркивают его приближенный характер и необходимость строго линейного нагрева во время всего опыта. Все упомянутые авторы предполагали: температуры максимума скорости и пика дифференциальной кривой совпадают, что в действительности не совсем точно (см. выше). Таким образом, пользоваться этим методом следует с большой осторожностью, хотя почти во всех случаях вычисленная величина ***E*** была близка к величине, полученной другими (изотермическими) методами. Об экспериментальных данных Рида, Вебера и Готфрида [13], которые показали неприменимость метода Киссингера, следует сказать, что взятый ими интервал скорости нагрева (1-4°С/*мин)* весьма узок, поэтому трудно судить о правильности этого метода.

Надежными и обоснованными следует считать метод Борхардта и Даниельса, по которому ***E*** находится из зависимости $\lg k$ от $1/T$, метод Борхардта-Даниельса-Фримана с определением ***E, n*** и ***P***, метод Райха, а также метод, использованный в работе Рида, Вебера и Готфрида, заключающийся в построении зависимости $\lg k_p$ от $1/T_p$.

5. Представляют интерес методы, предложенные Г.О. Пилояном. Однако определение ***E*** по температуре начала эффекта практически весьма затруднено. Наиболее практичен второй его метод (уравнение 41). Использованный нами метод также может найти применение при изучении некоторых реакций. Несомненный интерес представляет исследование одного из процессов всеми методами для сравнительной

---

* *Логарифмируя уравнение* (44), *получаем* $\ln\frac{\omega}{T_m^2} = -\frac{E}{RT_m} + const$

После дифференцирования приходим к уравнению (4) $\frac{d\left(\ln\frac{\omega}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E}{R}$

Created by free version of 2PDF

6. *Фактор частоты* непосредственно можно определить методом Борхардта и Даниельса, а также методом Г.О. Пилояна по начальной температуре эффекта.

7. *Влияние дисперсности и массы* исследуемого вещества на некоторые кинетические параметры можно исследовать по уравнениям (36) и (37).

8. В примененном нами методе, связывающем ***E, n*** и ***P*** (активность гидроксил-ионов, в частности), в принципе может быть определен любой из этих параметров при известных остальных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Кальве, А. Прат. Микрокалориметрия, М., ИЛ., 1963.
2. Л.Г. Берг. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961.
3. Г.О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964.
4. Murray P., White I. Кинетика термического разложения глин. Сообщение 2. Изотермическое разложение глин. «Trans. Brit. Ceram. Soc.», 1955, 54, С. 151-187.
5. Murray P., White I. Сообщение 4. Интерпретация ДТА глин. Там же, С. 204-237.
6. Sewel E.C. Рассмотрение ДТА реакций первого порядка «Clay Minerals Bui.», 1955, 2, С. 233-241.
7. Kissinger H.E. Изменение температуры пика от скорости нагрева в ДТА. «J. Research Nat. Bur. Stand.», 1956, 57, № 4, 217-220.
8. Kissinger H.E. Кинетика реакций в ДТА. «Anal. Chem.», 1957, 29, № 11, С. 1702-1707.
9. В. Гарнер. Химия твердого состояния. М., ИЛ., 1961.
10. Borchardt H.L, Daniels F. Применение ДТА для изучения кинетики реакций. «J. Amer. Chem. Soc.». 1957, 79, № 1, С. 41-46.
11. Freeman B.S., Carrol B. Применение термоанализа к кинетике реакций. «J. Phys. Chem.», 1958, 62, № 4, С. 394-397.
12. Reich L. Кинетические параметры из термографических опытов. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1966, 28, № 5, С. 1329-1334.
13. Reed R.L., Weber L., Gottfried B.S. Дифференциально-термический анализ и кинетика реакций. «Industr. and Engng. Chem. Fundament»., 1965, 4, № 1, С. 38-46.
14. Thompson D. S. Дискуссия по статье [11] с ответом авторов. Там же, 1966, 5, № 2, С. 286-287.
15. Г.О. Пилоян, О.С. Новикова. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации. ЖНХ, 1967, 12, № 3, С. 602-604.

Created by free version of 2PDF

Bukefo.by university

16. М.З. Угорец, Е.А. Букетов, К.М. Ахметов. Термографическое изучение дегидратации гидроокиси меди в щелочных растворах. ЖНХ, 1968, 13, № 6, С. 1525-1529.

17. Parkins N.E., Dienes G.I., Brown F.W. Пульсирующий отжиг для изучения релаксационных процессов в твердых телах. «J. Appl. Phys.», 1951, 22, С. 1012-1019.

18. Л.К. Левский. К методике термоаналитических исследований. ЖФХ, 1965, 39, № 8, С. 1846-1847.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

Н. С. СИДОРОВА, М. З. УГОРЕЦ, В. Д. ПОНОМАРЕВ, Е. А. БУКЕТОВ

О СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ СЕЛЕНА ОКИСЬЮ МЕДИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Скорость окисления металлического селена окисью меди в щелочном растворе ранее никем не изучалась. В работах [1, 2], по существу, лишь устанавливается факт протекания такого процесса. Более подробное его изучение целесообразно и для теории и для практики.

Методика исследования

Исследование окисления селена в щелочной среде окисью меди проводилось в автоклаве конструкции И.Е. Вишневского емкостью 0,3 *л*, выполненном из стали марки IX18H9T. Автоклав имел вентиль для отбора проб во время опыта. Температура измерялась и регулировалась хромель-алюмелевой термопарой с электронным потенциометром ЭПД-12 с точностью ±2°. Различная интенсивность перемешивания в автоклаве достигалась изменением угла наклона лопастей винта (от 2 до 45°), имевшего 1100 *об/мин.*

Растворы щелочей готовились из едкого натра марки «х. ч.». Окись меди марки «ч. д. а.» применялась в виде порошка. Для каждого опыта бралось 0,00316*г-атома* селена (или 0,25*г*). Количество окиси меди, необходимое для протекания реакции, рассчитывалось по наиболее вероятному уравнению изучаемой реакции:

$$Se + 2NaOH + 4\,CuO \rightarrow Na_2SeO_3 + 2Cu_2O + H_2O, \qquad (1)$$

что составляет 0,01264 *г·моль* или 1,0*г* окиси меди. В тщательно вымытый и высушенный автоклав засыпали окись меди и заливали раствор едкого натра (150 *мл*). Титановый тигель с селеном помещался вне раствора таким образом, чтобы селен высыпался в раствор только при включении перемешивания (во избежание окисления селена окисью меди до достижения заданной температуры). Автоклав ставили на нагрев. По достижении температуры включали перемешивание, при этом селен высыпался в раствор. Этот момент считался началом опыта. За время опыта в мерные пробирки отбирали 6 проб. Пробы анализировались на содержание селена тиосульфатным методом. Все пробы анализирова-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

лись в одинаковых условиях, что позволяло точно определить нарастание содержания селена в растворе.

При изучении скорости процесса окисления исследовалось влияние интенсивности перемешивания, концентрации едкого натра, количества окиси меди и температуры на переход селена в раствор.

Результаты опытов и их обсуждение

Изучение влияния интенсивности перемешивания показало, что при изменении расчетного критерия Рейнольдса от 350 до 10000 (угол наклона лопастей от 2 до 45°) скорость окисления увеличивается не более чем на 2%, т. е. практически не меняется. Этот факт свидетельствует о том, что диффузия на границе твердой и жидкой фаз не лимитирует весь процесс.

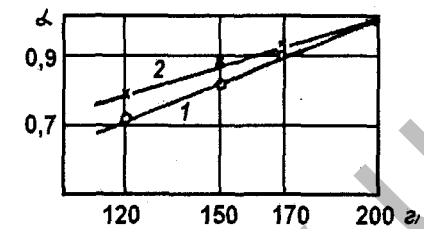


Рис. 1. Зависимость доли окисленного селена от концентрации едкого натра. 1 - продолжительность 20 *мин*; 2 – продолжительность 30 *мин*. Условия: t = 180°C; CuO – 1 *г*; угол $\beta = 45°$.

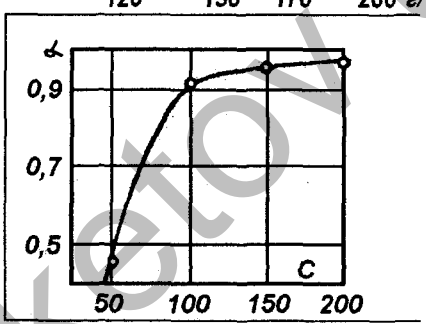


Рис. 2. Зависимость доли окисленного селена от количества окиси меди. *C* – количество меди (%) от теоретически необходимого. Условия: t = 180°C; время ~ 0,5 *час*; угол β = 45°, NaOH – 170 *г/л*

Влияние концентрации едкого натра на окисление селена изучалось при концентрациях 120-200 *г/л*. Результаты опытов приведены на рисунке 1. Повышение концентрации едкого натра приводит к увеличению доли окисленного селена. Влияние количества окиси меди на окисление селена показано на рисунке 2. Извлечение селена возрастает пропорционально количеству окиси меди до стехиометрически необходимого, выше – практически не меняется. Этот факт подтверждает истинность суммарного уравнения.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

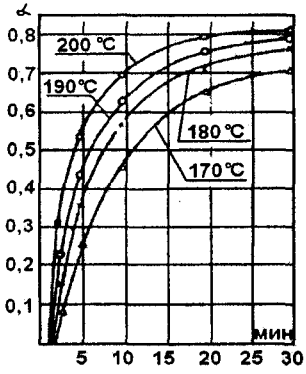


Рис. 3. Зависимость доли окисленного селена от продолжительности опыта. Условия: (t = 180°C; угол β = 45°, CuO – 1*г*; NaOH – 170 *г/л*.

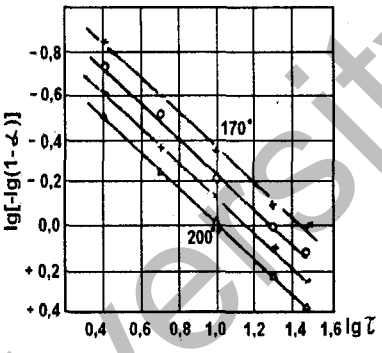


Рис. 4. Зависимость lg [-lg(1 - α)] от lgτ

Зависимость окисления селена от продолжительности опыта представлена на рисунке 3. Полученные экспериментальные данные опробованы к нескольким кинетическим уравнениям, но наилучшим образом они удовлетворяют топокинетическому уравнению В. В. Ерофеева [4]:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n), \qquad (2)$$

где α – доля окисленного селена;

k – константа скорости реакции;

τ – время опыта;

n – кинетический параметр.

Параметр *n* находится из уравнения прямой:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = n\lg\tau + \lg(k\lg e).$$

На рисунке 4 представлена графическая зависимость lg [-lg(1 - α)] от lgτ, а в таблице 1 – рассчитанные из нее значения логарифма константы скорости.

Таблица 1

Результаты расчета логарифма константы скорости

Параметры	Температура, °С			
	170	180	190	200
lg (*k* lg*e*)	-1,18	-1,05	-0,95	-0,83
lg *k*	-0,82	-0,69	-0,59	-0,47

Buketov University
Created by free version of 2PDF

На рисунке 5 показана зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры. Обработка полученных данных приводит к следующему уравнению Аррениуса:

$$\lg K = 5{,}07 - 2609/T, \qquad (3)$$

откуда кажущаяся энергия активации реакции окисления селена CuO в щелочной среде оказывается равной 11,9 *ккал/моль*. Топокинетическое уравнение в нашем случае имеет вид:

$$\alpha = 1 - \exp\{ - [\exp(11{,}85 - 6000/T)] \cdot \tau^{0{,}8}\}. \qquad (3')$$

Таким образом, изучаемая реакция скорее всего относится к большой группе мономолекулярных реакций.

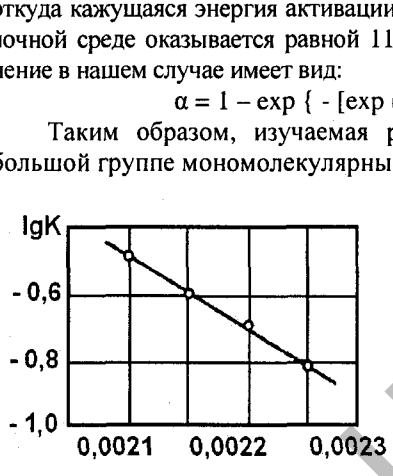


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры.

Твердые продукты реакции трех опытов подверглись рентгенофазовому анализу (табл. 2). Основными компонентами являются закись (куприт) и окись (тенорит) меди. При 170-180°С в значительных количествах присутствует берцелианит с содержанием меди меньше, чем в Cu_2Se. Элементарный селен нигде не обнаружен. Качественный химический анализ твердых продуктов также показал наличие окиси и закиси меди.

В процессе работы было обращено внимание на следующую особенность. Вместо порошка селена в некоторых опытах в титановый тигель заливали соответствующее количество коллоидного кроваво-красного раствора селена в щелочи. Результаты опытов совершенно не отличались от обычных. В отсутствие окиси меди пробы раствора из автоклава имели красный цвет, но при ее наличии уже первые пробы были обычного (светло-голубоватого) цвета. Этот факт можно объяснить следующим образом. Селен, попадая в раствор, быстро растворяется с образованием полиселенида, который реагирует с окисью меди:

$$2Se^{2-} + 2CuO + 2OH^- \rightarrow Cu_2Se + H_2O + SeO_3^{2-}. \qquad (4)$$

Селенид меди окисляется окисью меди

$$Cu_2Se + 6CuO + 2OH^- \rightarrow 4Cu_2O + H_2O + SeO_3^{2-}. \qquad (5)$$

Created by free version of 2PDF
Buketov university

с образованием конечных продуктов реакции. Тогда найденные кинетические закономерности необходимо отнести к реакции (5).

Обобщая полученные данные, можно констатировать следующее. Независимость скорости реакции от интенсивности перемешивания и весьма высокая кажущаяся энергия активации (11,9 *кал/моль*), несомненно, свидетельствуют о кинетическом режиме процесса в наших условиях. Кинетика реакции описывается топокинетическим уравнением Б.В. Ерофеева, что хорошо согласуется с выводом о фактическом протекании реакции (5), происходящей в зернах твердого вещества с образованием новых твердого и диффундирующего в раствор продуктов.

Выводы

1. Впервые показано, что металлический селен в щелочном растворе можно полностью окислить окисью меди при температуре 170-200°С.

2. Скорость реакции зависит от концентрации едкого натра и температуры. В наших условиях процесс протекает в кинетическом режиме (независимость скорости реакции от интенсивности перемешивания и высокая энергия активации).

3. Анализ твердых продуктов реакции и применимость топокинетического уравнения для описания кинетики процесса говорят о фактическом протекании реакции окисления селенида меди (а не селена) окисью меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Н. Евлаш. Гидрометаллургический способ совместного извлечения селена и теллура из продуктов, содержащих селен и теллур в элементарном виде. Авт. свид. СССР № 133467 от 25.01.60.

2. Е.А. Букетов, М.З. Угорец, Р.Алпысбаев. К вопросу об окислении селена и теллура в водной среде окисными соединениями меди. «Изв. АН КазССР, серия техн.», 1963, вып. 3, 34.

3. Х.И. Байкенов, Е.А. Букетов, М.З. Угорец. Исследование скорости окисления теллура, теллуридов меди и золота окисью меди растворе. Тр. Хим.-метал. института, Т. III. Алма-Ата, «Наука», 1967.

4. Б.В. Ерофеев. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ. «ДАН СССР», 1946, 52. С. 515.

5. В.И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

В.П. МАЛЫШЕВ, Е.А. БУКЕТОВ, Н.Н. ПОПРУКАЙЛО,
М. МАХМЕТОВ, З.И. ГРОМАКОВА.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СЕЛЕНИДА СВИНЦА С СОДОЙ

Селенид свинца обнаруживается в медеэлектролитных шламах [1]. Большая часть шламов отечественных медеэлектролитных заводов перерабатывается по способу спекания с содой. Однако в литературе отсутствуют сведения о взаимодействии селенида свинца с карбонатом натрия при нагревании в окислительных условиях, имеющих место при спекании-обжиге содово-шламовой смеси. По аналогии с поведением других селенидов шлама [11] можно предположить, что и селенид свинца вначале окисляется до селенитов, взаимодействующих затем с содой. Поэтому важно знать особенности процесса окисления селенистого свинца. Этими вопросами занимались многие исследователи [2-5].

В. П. Зломанов, О. И. Тананаева, А. В. Новоселова [2] приводят последовательность превращений селенида свинца при нагревании в окислительной атмосфере:

а) при 500-600° $PbSe + 1{,}5\ O_2 = PbSeO_3$;

б) при 600-800° $3PbSeO_3 = 2PbO \cdot PbSeO_3 + 2SeO_2$;

в) при 800-900° $5(2PbO \cdot PbSeO_3) = 3(4PbO \cdot PbSeO_3 + 2SeO_2$.

В работе [3] указывается, что до 600°С селен в газовую фазу не переходит; заметная отгонка его начинается при температурах выше 600°С и при 700°С достигает 22,5% (за 1 *час).*

Авторы [4] использовали метод радиоактивных индикаторов (селен 75) и уточнили температурные интервалы и характер превращений рассматриваемого селенида. Они нашли, что от 300 до 510°С происходит медленное окисление без выделения селена в газовую фазу с образованием селенита свинца. Выше 510°С начинает выделяться двуокись селена. Начало же термического разложения селенита относится 670°С. При 510°С происходит воспламенение селенида свинца. Однако горение быстро прекращается ввиду образования оксиселенитов. При 510-740°С первичным продуктом окисления является $2PbO \cdot PbSeO_3$, при 740-800°С – $4PbO \cdot PbSeO_3$. При 630-650°С продукт окисления оплавлен. Повышение концентрации кислорода увеличивает возгонку двуокиси (но при непродолжительном обжиге) ввиду быстрого оплавления навески.

По Г.М. Житеневой, заметная скорость окисления селенида свинца наблюдается при 550°С [5]. Полный переход селена в возгоны достигался при 950°С и длительности опыта 90 *мин.* Она показала, что присутствие в пробе твердого восстановителя ухудшает отгонку дву-

Created by free version of 2PDF
Bukeov University

окиси селена ввиду восстановления образовавшегося селенита окисью углерода обратно до селенида. Повторное окисление селенида требует дополнительной затраты времени.

Другие соединения селена в шламе (селенид серебра и селенид меди) окисляются с полной отгонкой двуокиси селена при температуре 650-700°С [6]. Этим, вероятно, и объясняются низкие показатели по отгонке двуокиси селена из балхашских шламов, где относительное содержание селенида, по нашим данным [12], может достигать 16-17%. Если предположить, исходя из приведенных опытных данных, что при 650-700°С в продуктах остается приблизительно третья часть селена селенида свинца, то потери в извлечении селена при обжиге балхашского шлама составят 5-6%. Данные Г.М. Житеневой [5] свидетельствуют, по-видимому, о том, что некоторое улучшение возгонки селена из шламов по способу ЛГИ при добавлении в шихту опилок происходит в результате увеличения пористости гранул (колбасок).

Так как взаимодействие селенидов меди и серебра с содой дает лучшие показатели по разложению исходных селенидов [7,8] в сравнении с их обжигом без соды [6], то можно предположить, что и селенид свинца в присутствии соды будет разлагаться с большей скоростью.

Селенид свинца получали по методике, описанной в работе [1]. Химически чистый элементарный селен и свинец марки «ч», взятые в стехиометрическом отношении, тщательно перемешивали и сплавляли в фарфоровом тигле под слоем хлоридов натрия и калия.

Температура в муфеле не превышала 400°С, что должно было гарантировать расплавление исходных веществ без возгонки селена. Полученный продукт измельчали и отмывали водой от хлоридов.

Содержание общего селена в высушенном остатке составило 22,8 %, из них 3,8 % приходилось на долю элементарного селена, 1,64% – на долю селена селенита свинца. Содержание селенита свинца в полученном препарате составило 76,1%.

Учитывая технологическую направленность нашей работы, а также имея в виду, что, по М. Хансену и К. Андерко [9], в системе селен-свинец обнаруживается лишь одно химическое соединение, мы сочли возможным использовать данный препарат для изучения поведения селенида свинца при окислительном спекании его с содой.

Опыты проводили в трубчатой печи сопротивления с автоматическим регулированием температуры. Навеска смеси селенида свинца и соды в 1,741*г* помещалась в фарфоровую лодочку и быстро вводилась в нагретую печь, где оставалась в течение 1 часа. В печь подавался воздух в десятикратном избытке против теоретически необходимого.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Продукт спекания анализировался на селен и свинец общие и водорастворимые, остаток от водного выщелачивания – на селен и свинец.

В опытах преследовалась цель – определить влияние температуры и расхода соды на полноту обжига-спекания селенида свинца. Результаты представлены в таблице.

При 200-300°С в водный раствор переходит 16-17% селена. Этому соответствует относительное содержание элементарного селена в препарате – 16,7 %. При 400°С выход воднорастворимого селена увеличивается до 24,6%. Столько же составляет суммарное относительное содержание селена элементарного и селена селенита свинца (24,9%). С 500°С начинается интенсивное разложение селенида свинца, которое уже при 550°С достигает количественной полноты.

В соответствии с этим меняется и цвет препарата. Б.В. Некрасов указывает [10], что окись свинца известна в двух модификациях: желтой («массикот») и красной («глет»). Ниже 489°С устойчивой формой является глет. Изменение цвета препарата в наших опытах начинается с 400°С, когда в реакцию вступает селенит свинца. При 500° кирпично-красная окраска еще сохраняется, но уже при 550°С исчезает, превращаясь в желтую.

Снижение доли соды в шихте сразу же отражается на полноте окисления селенида серебра, что характерно для обжига-спекания других селенидов [7, 8].

По Г. М. Житеневой [5], химизм окисления селенида свинца может быть представлен следующей схемой:

$$PbSe + 1{,}5O_2 = PbSeO_3;$$

$$PbSeO_3 = PbO + SeO_2;$$

$$2PbSe + 3SeO_2 = 2PbSeO_3 + 1{,}5Se_2;$$

$$Se_2 + 2O_2 = 2SeO_2.$$

По этим же данным, скорость окисления селенида свинца и термического разложения селенистокислого свинца удовлетворительно описывается обобщенным топокинетическим уравнением и выше 650°С лимитируется диффузионными процессами. Следовательно, в изучаемом нами интервале температур имеет место кинетический режим диссоциации селенита свинца и влияние соды как адсорбента двуокиси селена здесь, по-видимому, несущественно. Это указывает на то, что реакция взаимодействия селенита свинца с содой должна идти через жидкую фазу, появляющуюся в результате образования легкоплавких эвтектических смесей селенита свинца с содой, а затем и с селенитом натрия (препарат спекается, начиная с 400°С). Последние две реакции в условиях спекания развития не получат, так как двуокись селена быстро реагирует с содой.

Created by free version of 2PDF

Влияние температуры и расхода соды на полноту обжига-спекания селенида свинца

(*Продолжительность опытов – 1 час*; расход воздуха 1,89 *мл/сек*, навеска 1,741 *г*.)

Температура, °С	PbSe, Na_2CO_3	Извлечение селена в водный раствор, %	Содержание свинца в водном растворе, %	Вид навески после опыта
205	1 : 2	17,81	Не обн.	Цвет серый, как у исходной навески
305	1 : 2	16,70	»	Серый цвет
400	1 : 2	24,60	»	Цвет зеленовато-серый
500	1 : 2	96,80	»	Цвет кирпичный, препарат не рассыпается
550	1 : 2	100,00	»	Желтый спекшийся материал
600	1 : 2	100,00	»	Цвет зеленовато-желтый, спек с большой усадкой
700	1 : 2	100,00	»	Препарат оплавлен. Выплавилась белая масса. Остаток темно-серо-зеленого цвета
550	1 : 1	85,20	Не опред.	Желтый спек
550	1 : 3	100,00	Не обн.	»

Судя по данным таблицы, свинец в водные растворы совершенно не переходит. Таким образом, спекание селенита свинца с содой будет идти по схеме:

$$PbSe + 1{,}5O_2 = PbSeO_3;$$
$$PbSeO_3 + Na_2CO_3 = PbO + Na_2SeO_3 + CO_2.$$

Выводы

1. Изучено взаимодействие селенида свинца с содой в интервале 200-700°С.

2. При двукратном избытке соды селенид свинца разлагается нацело при 550°С за 60 *мин* с образованием воднорастворимого селена. Разложение идет через образование селенита свинца, взаимодействующего с содой уже при 400°С.

Buketov university
Created by free version of 2PDF

ЛИТЕРАТУРА

1. М.И. Ерденбаева, З. Усенова. Фазовый анализ соединений селена в анодном шламе. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1964, вып. 1. С. 46-51.

2. В.П. Зломанов, О.И. Тананаева, А.В. Новоселова. Изучение взаимодействия селенида свинца с кислородом. «Журн. неорг. хим.», 1961, 6, С. 2751.

3. Л.С. Гецкин, Ю.С. Ремизов, Е.В. Маргулис. Поведение селенида свинца при окислительном и при сульфатизирующем обжиге с серной кислотой. «Журн. прикл. хим.», 1961, 34, С. 1430.

4. И.М. Чередник, В.В. Яцук. О закономерностях перехода селена в газовую фазу при окислительном обжиге селенида и селеносодержащего сульфита свинца. «Журн. прикл. хим.», 1965, 38, С. 1922.

5. Г.М. Житенева. Автореферат диссертации. Иркутск, 1966.

6. Isihara T. – «J. Mining Inst. Kyushu», 1960, 28, P. 519-533.

7. А.А. Тищенко, В.И. Смирнов. Термодинамика и экспериментальное изучение реакции образования селенита и селената натрия при спекании селенида меди с кальцинированной содой. «ДАН СССР» 1962, 145, С. 863-866.

8. А.А. Тищенко, В.И. Смирнов. Условия образования селенита и селената натрия при спекании селенида серебра с кальцинированной содой. «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1962, № 3, 49.

9. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Т. 1, М., Металлургиздат, 1962.

10. Б.В. Некрасов. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1962, С. 521.

11. В.И. Смирнов, А.А. Цейдлер, И.Ф. Худяков, А.И. Тихонов. Металлургия меди, никеля и кобальта. Ч. I. М., «Металлургия», 1964.

12. Е.А. Букетов. Автореферат диссертации. М., 1966,

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Л. Г. КОЗОРИН, З. И. ГРОМАКОВА, Е. А. БУКЕТОВ

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ТЕЛЛУРИДА ЗОЛОТА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ЧЕРНОВОЙ МЕДИ

Многие авторы [1-3] указывают на присутствие теллурида золота в шламах электролиза черновой меди, однако условия, в которых он образуется, не приводятся. В работе Т.Н. Грейвер [4] подробно освещен вопрос о взаимосвязи селена, теллура и благородных металлов в продуктах пирометаллургического передела и процессах электролитического рафинирования меди и никеля.

Установлено, что в анодах меди и никеля селен и теллур образуют соединения с основным металлом анода, а благородные металлы образуют твердый раствор с последним. В шламах селен и теллур представлены соединениями с серебром, медью, палладием, платиной. Возможность образования теллурида золота в процессе электролиза не рассматривалась. Поскольку изучение условий образования теллурида золота представляет научный и практический интерес, в частности для объяснения происхождения и парагенетических связей соответствующих природных соединений, нами были проведены исследования в этом направлении.

Экспериментальная часть

Основная задача настоящего исследования заключалась в выяснении условий образования теллурида золота в сплавах и шламах. С этой целью были приготовлены сплавы различными количественными соотношениями меди, золота, теллура и серебра (табл.1), а также получены электролитические шламы при различной плотности тока (180 и 50 *а/м*^{2}). Сплавление металлов проводилось в графитовом слое древесного угля. Подъем температуры до 1250°С осуществлялся в течение 6 *час.* Расплав выдерживался 2 *час,* затем печь отключалась и расплав остывал вместе с печью. Потери теллура при сплавлении составляли 0,5-1 % (табл. 2).

Сплавы и шламы изучались с помощью микроскопического, рентгенофазового и химического методов анализа. Микроскопические исследования велись в отраженном свете, для чего из сплавов и продуктов электролиза были приготовлены аншлифы. Фазы идентифицировались

Buketov University

Created by free version of 2PDF

тельная способность, отношение к поляризованному свету, микротвердость) с эталонными соединениями. Применялось также диагностическое травление стандартными реактивами. В отдельных случаях в полированные шлифы, приготовленные из продуктов электролиза, запрессовывались зерна эталонных соединений для более точного сравнения цвета и отражательной способности. Оптические и физические свойства фаз, образующихся при сплавлении меди, золота и серебра с теллуром, показаны в таблице 3.

Таблица 1

Соотношения меди, золота и теллура в сплавах

№ сплава	Количественные соотношения элементов, %				Обнаруженные соединения
	медь	золото	теллур	серебро	
1	98	1	1	-	Cu_2Te, сплав CuAu
2	90	5	5	-	Cu_2Te, сплав CuAu
3	45	10	45	-	Cu_2Te, $Au_{ул}$
4	37	7	56	-	Cu_2Te, $Cu_{4-x}Te_2$, $AuTe_2$, $Au_{ул}$
5	22	45	33	-	Cu_2Te, $AuTe_2$, $Au_{ул}$
6	85	5	5	5	Cu_2Te, сплав CuAu, Ag_2Te
7	20	8	56	16	Cu_2Te, $Cu_{4-x}Te_2$, $AuTe_2$



Рис. 1. Микрофотография *полированной поверхности сплава* 2. А – теллурид меди; б – сплав меди с золотом. Увел. 320.

Сплавы 1 и 2 одинаковы по фазовому составу и отличаются только характером распределения фаз. В плоскости, перпендикулярной поверхности слитка, т. е. в вертикальном разрезе, в аншлифе разли-

Created by free version of 2PDF

чаются две фазы: сплав меди с золотом и теллурид меди (рис. 1). В сплошной однородной массе сплава меди с золотом наблюдаются многочисленные неравномерно распределенные выделения теллурида меди. Форма выделений: каплевидная, булавовидная, эллипсовидная, часто сферическая.

Таблица 2

Химический анализ сплавов на соединения теллура

Материал	Найдено Te (%) от веса шихты						
	Te св	Cu_2Te	AuTe	Ag_2Te	Взято Te для сплавления	Найдено в сплаве по фазам	Потери
Сплав 1 (Au –1, Te – 1,Cu – 98%)	-	0,93	-	-	1,00	0,93	0,07
Сплав 2 (Au –5, Te – 5,Cu – 90%)	-	4,96	-	-	5,00	4,96	0,04
Сплав 3 (Cu –45, Te – 45, Au – 10%)	-	44,10	-	-	45,00	44,10	0,90
Сплав 4 (Cu –37, Te – 56, Au – 7%)	-	47,68	7,32	-	56,00	55,00	1,00
Сплав 5 (Cu –22, Te – 33, Au – 45%)	-	24,10	8,00	-	33,00	32,10	0,90
Сплав 6 (Cu –85, Te – 5, Au – 5, Ag – 5%)	-	4,00	-	0,90	5,00	4,90	0,10
Сплав 7 (Cu –20, Te – 56, Au – 8, Ag– 16%)	11,0	24,50	10,02	10,00	56,00	55,52	0,48

В нижней части сплавов преобладают мелкие булавовидные и каплевидные включения Cu_2Te, по форме напоминающие брызги. Указанные включения располагаются веерообразно либо вокруг серий мелких точечных выделений этого же соединения, либо вокруг редких сфероидов (рис. 2, 3). Общее содержание теллурида меди в нижней части сплавов не превышает 10-15%, но в верхней части оно резко повышается, достигая 85-90%. В верхней части сплавов главную роль играют образования сферической формы, располагающиеся в виде гирлянд, ориентированных перпендикулярно поверхности слитков. В горизонтальном разрезе сферические выделения наблюдаются по всей поверхности сплава, и количество их резко увеличивается (рис. 4). В периферийных частях сплавов теллурид меди слагает широкие оторочки, окружающие сплав меди с золотом. Для теллурида меди характерна явная анизотропия свойств. В сечениях удлиненной и эллипсовидной формы микротвердость не превышает 32-37 *кг/мм*^{2}, тогда

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Таблица 3

Краткая характеристика оптических и физических свойств фаз, образующихся при сплавлении меди, золота, серебра с теллуром

Фаза	Цвет	Отражательная способность	Отношение к поляризованному свету	Результаты диагностического травления	Микротвердость, кг/мм^2	Прмечание
Cu_2Te	Голубовато-синевато-серый с побежалостью красных и синих тонов	Низкая	Анизотропен, слабые коричневато-серые цветовые эффекты	В HCl и HNO_3 (1:4) чернеет с выделением пузырьков и появлением призирующих пленок	32-84	Соответствует природному вейсситу
CuAu	Медно-красный с побежалостью красных и желтых тонов	Высокая	Изотропен	В HCl и HNO_3 (1:4) быстро чернеет	105-118	
$Cu_{4-x}Te_2$	Серо-фиолетовый, фиолетово-красный	Средняя	Сильно анизотропен, резкое двуотражение с изменением цветов от серо-фиолетового до фиолетово-красного. Цветовые эффекты: темно-коричневые, коричневато-желтые	Разлагается в HNO_3 с появлением призирующих пленок	90,5-118	Соответствует природному риккардиту
$AuTe_2$	Желтый с побежалостью красновато-желтых тонов	Высокая	Слабо анизотропен, едва заметное двуотражение	Медленно буреет в HNO_3 (1:4) с появлением призирующих пленок, реакция с KCN отрицательна	129-153	Соответствует природному креннериту
$AuTe_2$	Желтый, желто-белый с побежалостью красных и желтых тонов	Высокая	Слабо анизотропен, едва заметное двуотражение	Медленно буреет в HNO_3 (1:4) с появлением призирующих пленок, реакция с KCN отрицательна	210-257	Соответствует природному калаверииту
Ag_2Te	Серовато-белый	Средняя	Слабо анизотропен		41,6-43,5	
Au	Красновато-желтый	Высокая	Изотропно	Чернеет в KCN, реакции с HCl и HNO_3 отрицательны	53-62	
Cu	Желто-розовый	Высокая	Изотропно	В HNO_3 быстро чернеет с выделением пузырьков	115-145	

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Таблица 4

Фазовый состав шламов, полученных при электролизе сплавов с различными количественными соотношениями меди, золота, серебра и теллура

Индекс шлама*	Фаза	Форма проявления	№ использованного шлама	Вид анода
1	2	3	4	5
$А/А_1$	Cu_2Te $AuTe_2$ Cu Au	Неправ. угловатые зерна удлиненной палочкообразной/серповидной формы, часто сферические обр-я. Неправильные угловатые изометрические, иногда удлиненные зерна. Мелкие угловатые изометрические зерна. Мелкие угловатые, иногда червеобразные зерна	2 2	Сплав CuAuTe
$Б/Б_1$	Cu_2Te $AuTe_2$ Cu Au	Мелкие угловатые, часто сферические или овальные зерна. Очень мелкие угловатые изометричные, корродированные с краев зерна. Мелкие угловатые изометричные, иногда слабо удлиненные зерна. Формы проявления аналогичны таковым в шламах $А/А_1$.	2	Пришлифованные пластинки сплавов Cu-Te и Cu-Au
$В/В_1$	Cu_2Te $AuTe_2$ $AgTe_2$ Cu Au	Мелкие серповидные, сферические зерна, иногда ромбовидные кристаллы. Очень редкие, довольно крупные агрегатные скопления, состоящие из мелких червеобразных индивидов. Изометричные, часто резко удлиненные корродированные зерна, изредка сферолиты. Мелкие угловатые изометричные или слабо удлиненные зерна. Червеобразные, резко удлиненные, крючковатые зерна.	8 9	Сплав CuAuAgTe
$Г/Г_1$	$AuTe_2$ $Cu_{4-x}Te_2$ Cu Au	Ситовидные агрегаты, изредка мелкие неправильные угловатые зерна. Формы выделения аналогичны таковым в шламах $А/А_1$, $Б/Б_1$ и $В/В_1$. Червеобразные, очень мелкие зерна.	8 9 10	Пришлифованные пластинки сплавов Cu-Te и Cu-Au и

* в числителе указан индекс шлама, полученный при плотности тока180 *а/см*^{2}, в знаменателе – при плотности тока 50 *а/м*^{2}.

Bukeov university

Created by free version of 2PDF

как в правильных сферических сечениях она достигает 71-84 кг/мм^2. Данные микроскопического анализа подтверждаются рентгенограммами (табл. 5) и результатами химического анализа (табл. 2).

В сплаве 3 количественные соотношения теллура и меди соответствовали соединению Cu_2Te. В аншлифе обнаружены теллурид меди (вейссит) и элементарное золото. В сплаве 4 количество теллура соответствовало стехиометрическому для соединений Cu_2Te и $AuTe_2$. В аншлифе 4 отчетливо различаются две разновидности теллурида меди, теллурид золота и небольшое количество элементарного золота.

Теллурид меди I по оптическим и физическим свойствам аналогичен описанному выше (вейссит). При травлении азотной кислотой в нем проявляются трещины спайности, вдоль которых располагаются мелкие пластинчатые выделения элементарного золота.

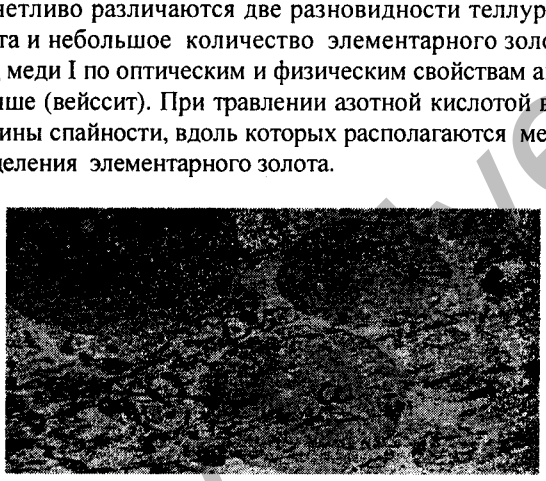


Рис. 4. Микрофотография полированной поверхности сплава 2. Горизонтальный разрез сплава. *а* – теллурид меди. Увел. 320.

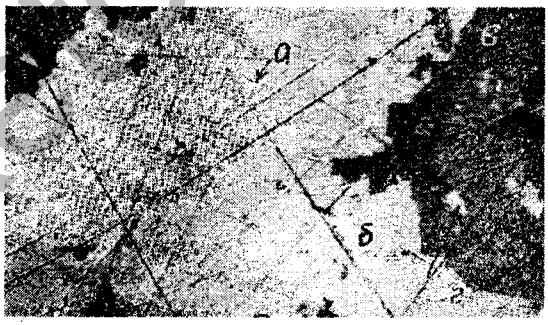


Рис. 5. Микрофотография полированной поверхности сплава 4. *а* – мелкие пластинчатые выделения элементарного золота в теллуриде меди; *б* – вейсит; *в* – риккардит; *г* - теллурид золота. Увел. 320.

Created by free version of 2PDF

Такие структуры часто образуются при распаде твердых растворов [5] (рис. 5). Теллурид меди II резко отличается от теллурида меди I и соответствует природному риккардиту (см. табл. 3). Он образует крупные, неправильные по форме, иногда резко удлиненные выделения. Теллурид золота представлен мелкими более или менее равномерно распределенными включениями, размеры которых не превышают 0,1-0,3 *мм* в поперечнике. В пространственном отношении он тяготеет к риккардиту, а в вейссите встречается относительно редко.

Присутствие в сплаве двух разновидностей теллурида меди может быть объяснено, с одной стороны, количественными соотношениями меди и теллура и, с другой – возможным псевдоморфным замещением вейссита риккардитом. П. Рамдор [7] указывает, что по данным М. Ватанабэ, искусственный Cu_2Te (закись) может присоединять до 5% избыточного теллура и в этом случае будет соответствовать природному вейсситу. В образце из рудника «Гуннисон» (Колорадо) было отмечено образование риккардита в результате псевдоморфного замещения вейссита. В соответствии с кубической ориентировкой в риккардите имелись включения таблетчатого минерала, похожего на вейссит. В нашем случае количество теллура превышало избыточные 5%, необходимые для полного насыщения Cu_2Te. Кроме того, процессу перекристаллизации и псевдоморфного замещения вейссита риккардитом способствовало медленное охлаждение сплава.*



Рис. 6. Микрофотография полированной поверхности сплава 5. *а* – теллурид меди; *б*- теллурид золота. Увел. 320.

* В контрольном быстро охлажденном сплаве образования риккардита не отмечается.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сплаве 5 количественные соотношения меди, теллура и золота соответствовали соединению CuAuTe. В аншлифе основная масса сплава представлена теллуридом меди, в котором рассеяны неправильные по форме изометричные включения теллурида золота размером до 0,3 мм в поперечнике. По оптическим свойствам и микротвердости соединение приближается к природному калавериту [7] (рис. 6).

В вертикальном разрезе сплава 6 наблюдаются два резко отграниченных друг от друга слоя: верхний представлен теллуридом меди с незначительными выделениями сплава CuAu, а нижний – сплавом CuAu, содержащим рассеянные включения теллурида меди (рис. 7.).

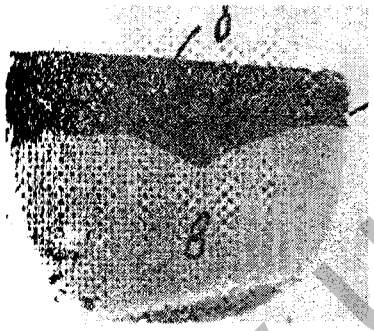


Рис. 7. Фотография пришлифованной поверхности сплава 6. Вертикальный разрез. *а* – теллурид меди; *б* – теллурид серебра; *в* – сплав золота с медью. Увел. в 3 раза.

Присутствующий в этом сплаве теллурид серебра пространственно связан только с теллуридом меди, образуя в последнем мелкие деформированные, разорванные прожилки (рис. 8,9) и единичные включения. В самом сплаве меди с золотом теллурида серебра не обнаружено. Аншлиф 7 по фазовому составу аналогичен аншлифу 4 и отличается от последнего только характером распределения фаз, формой и размерами их выделений.

Риккардит в данном случае образует субпараллельные полосы, промежутки между которыми выполнены вейсситом. Теллурид золота присутствует в виде более крупных выделений неправильной формы и в значительно большем количестве. Теллурида серебра в аншлифе не обнаружено. Серебро, по-видимому, изоморфно входит в теллуриды меди или, что более вероятно, в теллурид золота [8].

Анализ структурных взаимоотношений фаз в описанных сплавах с учетом точек плавления соединений позволяет предположить следующий порядок их выделения. Ниже температуры 1125-1111°С [4] расплав утрачивает гомогенность. Теллурид меди вследствие меньшего удельного веса в виде мелких капельно-жидких выделений поднимается в верхние части расплава, где кристаллизуется, образуя округлые сферолитоподобные включения или сплошные массы (аншл. 6), Меха-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

низм этого процесса напоминает процесс образования некоторых сульфидных месторождений, когда растворенные сульфиды с понижением температуры отделяются в виде несмешивающихся капель [9]. Всплывающие капли присоединяют к себе более мелкие выделения, группируясь в гирлянды, ориентированные перпендикулярно поверхности сплава. Преимущественно сферическая форма выделений теллурида меди обусловлена, по-видимому, значительными силами поверхностного натяжения в каплях.

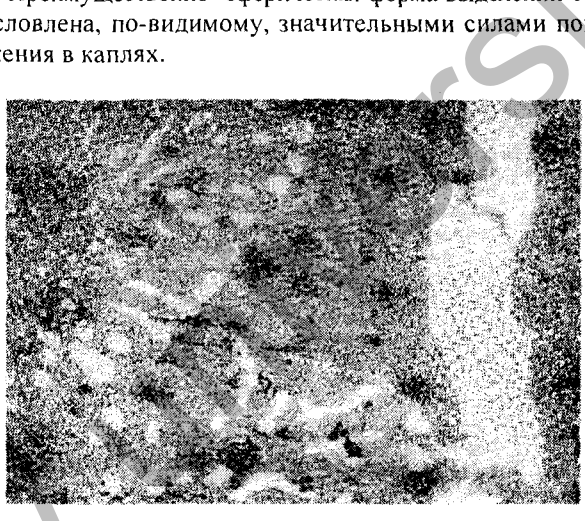


Рис. 8. Микрофотография полированной поверхности сплава 6. Увел. 320.



Рис. 9. Микрофотография полированной поверхности сплава 6. Теллурид серебра (белое) в теллуриде меди. Увел. 320.

Ниже температуры 851°С в сплавах 4 и 7 происходит частичное пре-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

вращение высокотемпературной модификации Cu_2Te в риккардит. После окончания кристаллизации большей части теллуридов меди при температуре порядка 1000°С начинается затвердевание сплава меди с золотом. Мелкие выделения теллурида меди, не успевшие подняться в верхние части сплава, более или менее равномерно распределяются в его общей массе в виде мелких булавовидных и точечных включений (см. рис. 2). Ниже 464°С кристаллизуется теллурид золота.

Таблица 5

Рентгенограммы сплавов*

(Условия съемки: камера УРС-50 ИМ, железный антикатод, напряжение 30 *в*, сила тока 8 *ма*. Оценка интенсивности визуальная по десятибалльной шкале)

Сплав 1				Сплав 2		
№ п/п	*I*	$d_{изм}$	минерал	*I*	$d_{изм}$	минерал
1	5	3,664 =	Вейссит	9	3,592	
2	3	3,553		6	3,326	
3	10	3,333 =	Риккардит	7	3,321 =	Вейссит
4	4	3,218 =	Вейссит	5	2,807	
5	3	3,039		0,5	2,690 =	Гессит
6	6	2,787		4	2,581	
7	5	2,548 =	Риккардит	5	2,548 =	Риккардит
8	6	2,345		5	2,315	
9	5	2,2725		3	2,288	
10	9	2,0645 =	Риккардит	0,5	2,7007 =	Гессит
11	4	2,0277		1	2,1817 =	Гессит
12	5	1,9884 =	Вейссит	8	2,0715	Риккардит
13	4	1,9729		4	2,0331	
14	3	1,8072		4	1,9884 =	Вейссит
15	5	1,7008		0,5	1,8867	Гессит
16	4	1,4228		3	1,7989	
17	4	1,4018		1	1,5879	Гессит
18				4	1,4364	

* Отмеченные двумя черточками межплоскостные расстояния совпадают (в пределах ошибки измерения) с литературными данными [7].

Теллурид серебра в сплаве 6 кристаллизуется непосредственно вслед за теллуридом меди.

Формирование теллурида серебра может происходить либо из капель смешанного состава (Cu_2Te+Ag_2Te), либо из капель расплава $(Cu,Ag)_2Te$, теряющего гомогенность при 969°С и распадающегося на теллурид меди и теллурид серебра. В обоих случаях теллурид серебра кристаллизуется после полного затвердевания теллурида меди и залечивает в последнем мелкие трещины. Этим объясняется селективная пространственная связь теллурида серебра с теллуридом меди. Хими-

Bukejov university
Created by free version of 2PDF

ческие анализы сплавов приведены в таблице 2.

Получение шламов

Для электролиза были использованы сплавы 2 и 6 (см. табл. 1), не содержащие теллурида золота, и приготовлены сплавы 8 (Cu –95, Te – 5%), 9 (Cu –95, Au –5%) и 10 (Cu – 95, Ag – 5%). Электролиз проводился в двух режимах (при плотности тока 180 и 50 *а/м*^{2}) с двумя видами электродов. В одном случае были использованы сплавы 2 и 6, в другом – аноды составлялись из отдельных пришлифованных пластинок сплавов 8, 9, 10 по методу, описанному в работе[4].

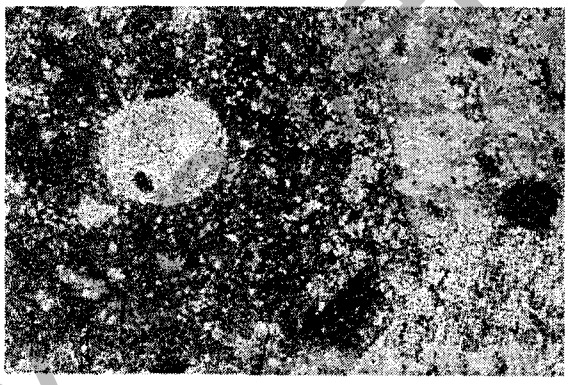


Рис. 10. Микрофотография брикетированного аншлифа ш. :ма А. Сферические выделения теллурида меди. Увел. 320.

Температура электролита – 55°С, концентрация $CuSO_4$ – 180 *г/л*. Циркуляция электролита в обоих случаях постоянна. Шламы, полученные при различных плотностях тока хорошо воспроизводились. Качественные составы их одинаковы. Отличаются они только содержанием теллурида золота: при плотности тока 50 *а/м*^{2} содержание $AuTe_2$ несколько выше и размеры его выделений крупнее. Фазовый состав шламов с краткой характеристикой форм проявления образующихся соединений приведен в таблице 4.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

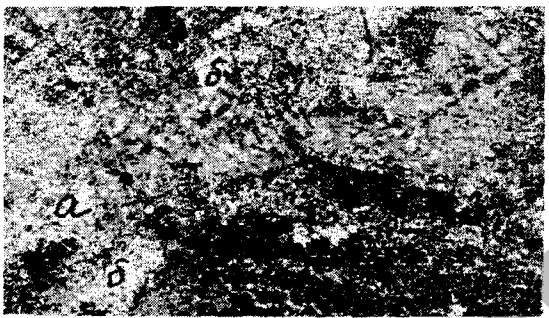


Рис. 11. Микрофотография брикетированного аншлифа шлама $А_1$. *а* – теллурид меди; *б* – теллурид золота. Увел. 320.

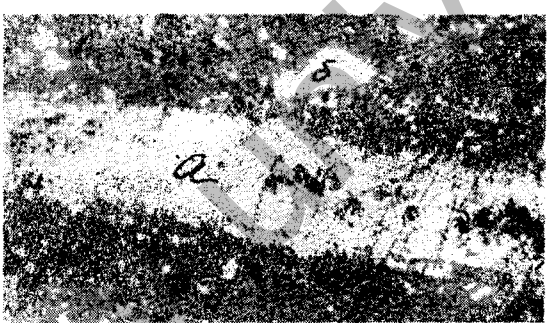


Рис. 12. Микрофотография брикетированного аншлифа шлама $А_1$. *а* – теллурид меди; *б* – теллурид золота. Увел. 320.

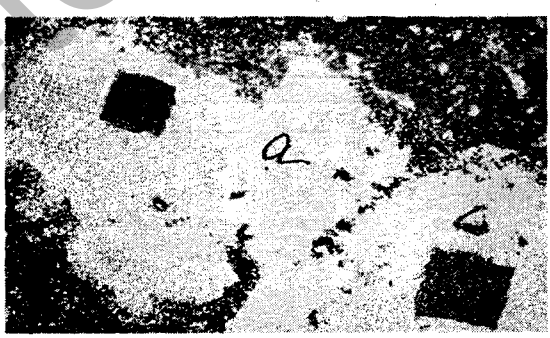


Рис. 13. Микрофотография брикетированного аншлифа шлама Б. *а* – теллурид золота. Увел. 320.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

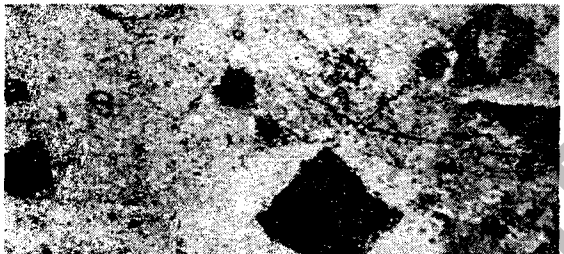


Рис. 14. Микрофотография брикетированного аншлифа шлама Г. *а* – теллурид золота. Увел. 320.

Физические и оптические свойства фаз аналогичны свойствам соответствующих соединений в сплавах. Формы проявления показаны на рисунках 10-15, данные микроскопического анализа – в таблице 4. Для выяснения механизма образования теллурида золота в процессе электролиза были поставлены опыты, аналогичные опытам по получению Ag_2Te [4]. Мелкодисперсные свежеосажденные золото и теллур смешивались в стехиометрическом отношении. Полученная смесь спрессовывалась и выдерживалась в электролите до 1,5 месяцев. Химический анализ смеси представлен в таблице 6.

Таблица 6

Химический состав шламов на соединения теллура*

Материал	Сила тока, $а/м^2$	Найдено Te, %			Примечание
		$Te_м + Cu_2Te$	$AuTe_2$	Ag_2Te	
Шлам А	180	52,04	0,61	-	
Шлам $А_1$	50	51,61	1,14	-	
Шлам Б	180	61,40	0,73	4,12	
Шлам $Б_1$	50	60,90	1,35	4,07	
Шлам В	180	56,80	0,73	-	
Шлам В1	50	55,70	1,25	-	
Шлам Г	180	59,10	0,74	4,00	
Шлам $Г_1$	50	57,20	1,30	4,20	
Смесь $Te_м$ с $Au_{чт}$		56,41 - $Te_м$	-	-	Золото все в элементарном виде

* Содержание металлической меди, золота и серебра не определялось.

Created by free version of 2PDF

Bukatov University

Таблица 7

Разложение теллурида меди в сернокислом растворе (Условия опыта: навеска – 3г, температура раствора - 80°С, концентрация H_2SO_4 – 10%, перемешивание – продувкой воздуха. Степень разложения препарата определялась по количеству перешедшей в раствор меди)

Время контакта, *час*	Количество меди, перешедшей в раствор, %	Степень разложения препарата, %
5	6,20	12,40
10	18,71	37,72
12	22,40	44,80
24	34,34	68,68
36	40,12	80,24
48	43,70	97,40

Данные химического анализа свидетельствуют о том, что образование теллурида золота из элементарных золота и теллура маловероятно. Теллурид золота, очевидно, образуется на стадии разложения халькогенидов иона X^{-2}, в частности, соединения Cu_2Te (табл. 7). При этом наиболее вероятные формы соединений определяются их растворимостью, однако L_{pAuTe2}, в литературе отсутствует. Оценить очередность выделения Ag_2Te и $AuTe_2$ по термодинамическим данным не позволяет отсутствие таковых для $AuTe_2$. Итак, следует считать установленным, что в процессе плавления черновой меди теллурид золота образоваться не может. Это соединение кристаллизуется при электролитическом растворении меди, содержащей золото и теллур.

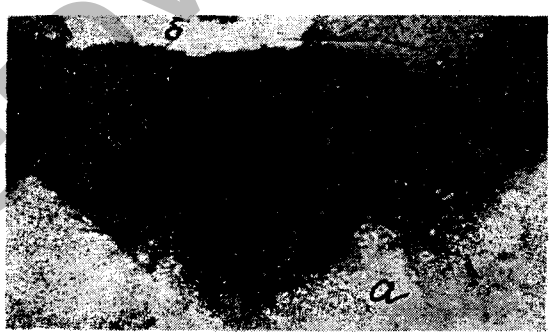


Рис. 15. Микрофотография брикетированного аншлифа. *а* – теллурид золота; *б* – запрессованное зерно эталонного соединения теллурида золота. Увел. 320.

Created by free version of 2PDF
Buket by University

Выводы

1. Микроскопическим, рентгенофазовым и химическим методами анализа показано, что образование теллурида золота в процессе плавления черновой меди исключено, так как для формирования $AuTe_2$ необходимо, чтобы содержание теллура превышало содержание меди не менее, чем на 5%. Промышленные аноды содержат Cu - 97%, Te - 0,001-0,1%.

2. Теллурид золота образуется в условиях электролитического растворения меди, содержащей золото и теллур.

3. Описаны некоторые оптические и физические свойства соединений теллура с медью, золотом и серебром, образующихся при сплавлении и электролизе.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Хенниг В., Р. Павлек. Изучение фазового состава анодных шламов электролиза меди. В сб. «Проблемы современной металлургии», 6 (54), М., Металлургиздат, 1960.

2. О.С. Игнатьев, И.Н. Плаксин. Некоторые особенности поведения селена и теллура в процессе минерализации и металлургической переработки руд. «Известия вузов. Цветная металлургия», 1958, № 1.

3. К.Д. Леонтьева, В.Д. Богомолова, Л.Г. Самохвалова. Определение форм нахождения теллура в медеэлектролитных шламах и продуктах их переработки. Труды Гинцветмета, № 19, 1962.

4. Т.Н. Грейвер. Некоторые особенности формирования шламов при электролитическом рафинировании меди и никеля. «Цветные металлы», 1965, №1.

5. С.А. Юшко. Методы лабораторного исследования руд. М., «Недра», 1966.

6. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Т. I. М., Металлургиздат, 1962.

7. П. Рамдор. Рудные минералы и их срастания. М., ИЛ, 1962.

8. Дэна Дж. Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., К. Фрондель. Система минералогии. Т. 1, первый полутом. М., ИЛ, 1951.

9. И.И. Бок. – Труды Казахского политехнического института, № 22. Алма-Ата, 1963.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

С. С. БАКЕЕВА, Е. А. БУКЕТОВ, А. С. ПАШИНКИН

О ДАВЛЕНИИ ДИССОЦИАЦИИ СЕЛЕНИТА КОБАЛЬТА

Настоящая работа является частью проводимых нами исследований, посвященных изучению давления диссоциации селенитов.

В.Г. Чухланцев, Г.П. Томашевский [1] определили произведение растворимости селенита кобальта при 20°С $ПРCoSeO_3 \cdot 2H_2O = (1,6\pm0,8)\cdot10^{-7}$.

Н. М. Селиванова и др. [2] по теплоте реакций взаимодействия нитрата кобальта с селенитом натрия вычислили стандартную теплоту образования $CoSeO_3\cdot2H_2O$ из простых веществ.

Е. А. Букетов [3], исходя из данных по произведениям растворимости, приближенно рассчитал стандартный изобарный потенциал селенита кобальта.

Н. М. Селивановой в докторской диссертации термографически установлено, что селенит кобальта обезвоживается при 245°С; при температуре 445°С наблюдается резкий экзотермический эффект, что объясняется переходом аморфной формы селенита кобальта в кристаллическое состояние.

Экспериментальная часть

Селенит кобальта получен по методике, приведенной в работе [1]. Исходные реактивы были марки «ч. д. а.». Полученный $CoSeO_3\cdot2H_2O$ подвергался химическому, рентгенофазовому, термографическому анализам.

Данные химического анализа. Вычислено (%): Co – 26,55, Se – 35,57. Найдено (%): Co – 26,20; Se – 35,20.

Рентгенограмма и микрофотография $CoSeO_3\cdot2H_2O$ идентичны таковым, приведенным в работе [2].

Термографически установлено, что селенит кобальта обезвоживается при температуре 260°С ±5°, при 375-440°С наблюдается экзотермический эффект перехода рентгенографически аморфного селенита кобальта в кристаллическое состояние. Разложение препарата с бурным выделением двуокиси селена наблюдается при 650-700°С. Визуально, политермическим способом в запаянной эвакуированной ампуле установлено, что при температуре 650°С ±5° происходит плавление селенита кобальта.

Bukotov university
Created by free version of 2PDF

Таблица 1

Давление пара SeO_2 над $CoSeO_3$

Температура опыта, °С	$1/T \cdot 10^4$	P, *мм. рт. ст.*	lgP
566	11,91	3,214	0,507
572	11,83	3,899	0,591
582	11,69	5,321	0,726
592	11,55	6,839	0,835
596	11,50	7,482	0,874
606	11,40	9,795	0,991
612	11,29	12,190	1,086
616	11,25	12,740	1,105
620	11,19	15,100	1,179
628	11,09	17,860	1,252
632	11,05	19450	1,289
640	10,95	23,880	1,378
650	10,83	31,620	1,500
662	10,69	40,090	1,603
676	10,53	54,450	1,736
686	10,42	68,080	1,833
698	10,29	84,720	1,928
718	10,09	129,400	2,112

Изучение давления диссоциации селенита кобальта проводилось методом «точки росы» на установке, описанной ранее [4], в интервале температур 566-718°С.

Диссоциация идет по реакции:

$$CoSeO_3 = CoO + SeO_2.$$

Полученные данные помещены в таблице 1. По ним найдены уравнения зависимости давления диссоциации от температуры для твердого и расплавленного селенита кобальта, представленные в таблице 2. Совместным решением уравнений прямых зависимости $lgP=f(1/T)$ была найдена температура плавления соли, равная 667°С.

На основании экспериментальных данных давления диссоциации нами были рассчитаны стандартные термодинамические функции селенита кобальта.

Стандартная энтальпия образования $CoSeO_3$ из окислов вычислена по формуле

$$\Delta H^0_{298CoSeO_3} = \Delta H^0_{298CoO_T} + \Delta H^0_{298SeO_2} + \Delta H\text{субл. } SeO_2 + \int_{T_{ср}}^{298} \Delta C_p dT -$$

$\Delta H_{\text{дисс.CoSeO3}}$.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Таблица 2

Уравнения зависимости давления диссоциации селенита кобальта от температуры и термодинамические функции этого процесса

Реакция	Коэффициенты уравнения lgP = -A/T + B		Средний температурный интервал, °К	$\Delta H_{т.дисс.}$ ккал/моль	$\Delta S_{т.дисс.}$ э.е./моль	$\Delta H_{суб.}$ ккал/моль
	A	B				
$CoSeO_{3т} = CoO_т + SeO_{2газ}$	8980	11,21	876	41,1	38,1	4,2
$CoSeO_{3ж} = CoO_т + SeO_{2газ}$	8077	10,25	970	36,9	33,7	-

Энтропия селенита кобальта в стандартном состоянии определена по формуле

$$S^0_{298 CoSeO_3} = S^0_{CoO_T} + S^0_{SeO_{2T}} + \Delta S\text{субл. } SeO_2 + \int_{T_{кр}}^{298} \frac{\Delta C_p}{T} dT - \Delta S\text{дисс.}$$

$CoSeO_3$.

Для расчета были приняты ΔC_p= -3 *кал/моль·град* и $T_{ср}$ = 876°К.

Значения стандартных термодинамических функций представлены в таблице 3.

Таблица 3

Стандартные термодинамические функции $CoO_т$, $SeO_{2т}$

Вещество	$\Delta H^0$298, *ккал/моль*	$\Delta S^0$298, *э.е./моль*	$\Delta S^0$298, *э.е./моль*	Литература
SeO_2	-53,95	13,6	35,9	[6-8]
CoO	-57,3	12,6	-	[5]

В таблице 4 сопоставлены значения термодинамических функций, рассчитанные по данным настоящей статьи, с данными работ [2, 9, 10].

Выводы

1. Методом «точки росы» изучено давление диссоциации селенита кобальта в промежутке температур 566-718°С.

2. Определена температура плавления селенита кобальта, равная 667°С.

Buketov university
Created by free version of 2PDF

3. Даны уравнения зависимости логарифма давления диссоциации от обратной температуры для твердого и расплавленного селенита кобальта.

4. Рассчитаны стандартные термодинамические функции твердого селенита кобальта.

Таблица 4

Стандартные термодинамические функции селенита кобальта

Термодинамическая функция	По данным настоящей статьи	Данные литературы		
		[9]	[3]	[10]
$\Delta H^{\circ}298$, *ккал/моль*	-128,0	-122,7	-	-132,0
$\Delta S^{\circ}298$, *э.е./моль*	27.2	33,5*	-	26,5
$\Delta Z^{\circ}298$, *ккал/моль*	-109,2	-105,7	-111,4	-112,6

* S°_{298} найдена из S°_{293} кристаллогидр. с вычетом nS°_{298} льда [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Г. Чухланцев, Г.П. Томашевский. Растворимость селенитов некоторых металлов. ЖАХ, 1957, 12, С. 296.

2. Н.М. Селиванова. и др. Термодинамические свойства селенита кобальта. «Химия и химическая технология», 1964, 7, С. 215.

3. Е.А. Букетов. О стандартных изобарных потенциалах образования селенитов. «Вестник АН КазССР», 1965, вып. 8, С. 35.

4. С.С. Бакеева, Е.А.Букетов, М.И. Бакеев. Об упругой диссоциации селенита цинка. Труды ИМО АН КазССР, 11, 1964, С. 163.

5. К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металлургия», 1965, С. 64.

6. С.М. Гаджиев. Об энтальпии образования диоксида селена. ЖФХ, 1966, 40, вып. 1, С. 241-243.

7. М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. МХТИ, 34, 1961, С. 86.

8. Е.В. Маргулис, Л.С. Гецкин, И.С. Мильская. Давление насыщенного пара двуокиси селена. ЖНХ, 1962, 7, С. 729.

9. З.Л. Лещинская. Термодинамические свойства малорастворимых селенитов. Автореферат диссертации. М., 1965.

10. С.С. Бакеева, Е.А.Букетов, А.С. Пашинкин. О термодинамических свойствах селенитов. Труды ХМИ АН КазССР, 4, С. 196.

11. В.А. Киреев. Об условиях применимости аддитивных схем для расчета энтропии неорганических соединений. ЖФХ, 1948, 22, С. 847

Buketov University

Created by free version of 2PDF

П. Н. ПОПРУКАЙЛО, В. П. МАЛЫШЕВ, Е. А. БУКЕТОВ, Д. Н. АБИШЕВ, З. С. ШИРОКОВА

О ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ АЛУНИТОВ В ГРАНУЛИРОВАННОМ ВИДЕ*

По применяемой технологии переработки алунитов предусматриваются обжиг и восстановление измельченного материала в печах КС. При этом до 10-15% материала переходит в пыль, которая обогащена основным минералом. В этом отношении предварительная грануляция материалов могла бы улучшить работу печей КС, однако вопросами гранулирования алунитов, по-видимому, еще не занимались. Вообще же применение печей КС для обжига и восстановления алунитов не диктуется технологической необходимостью, так как гранулированные алуниты могут быть термически обработаны и в других аппаратах.

Грануляцию вели на чашевом грануляторе с диаметром чаши *1м*, высотой борта 0,126*м*. Привод гранулятора имел четырехскоростную коробку передач, позволяющую устанавливать число оборотов чаши 8, 16, 32, 64 *об/мин*. В качестве крепителя использовали раствор сульфата натрия или воду. Опыты проводились на измельченной загликской алунитовой руде и техническом сульфате натрия Кировабадского алюминиевого завода. Ситовая характеристика руды (%):

мм	+0,400	-0,400+0,315	-0,315+0,200	-0,200+0,160	-0,160+0,100	-0,100+0,068	-0,068+0,050	-0,050
%	1,45	1,05	4,75	3,25	7,17	10,77	5,30	66,26

Приготовление сульфата натрия в качестве связующего состояло в следующем. При комнатной температуре получали насыщенный водный раствор сульфата, который затем отфильтровывали и анализировали на содержание сульфат-иона и сухих и прокаленных остатков. Из этого раствора приготовляли менее концентрированные растворы через каждые 10% разбавления вплоть до чистой воды. Влажность алунитовой руды составила 0,15% (без учета конституционной влаги).Зная влажность получаемых гранул концентрацию раствора по сухому и прокаленному остатку, определяли фактическую добавку связующего.

---

* В обсуждении статьи принимали участие работники Кировабадского алюминиевого завода М.Ю. Шарифов, Г.З. Насыров, Б.Б. Ливер.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Таблица 1

Характеристика гранул алунитовой руды по прочности в зависимости от добавки связующего

Сорт гранул	Добавка сульфата натрия, %	Прочность на раздавливание, *кг/гранулу*			Доля целых гранул (%) при падении с высоты	
		минимум	максимум	наиболее вероятная	1м	2м
Сырые	0,00	0,5	1,5	0,5	100	100
	0.15	0,5	1,5	1,0	100	100
	0.34	0,5	1,0	0,5	100	100
	0,50	0,5	1,0	0,5	100	100
	0,65	0,5	1,0	0,5	100	100
	0.85	< 0,5	0,5	0,5	100	100
	0,89	0,5	0,5	0,5	100	100
	1,05	< 0,5	1,5	0,5	100	100
	1,31	< 0,5	1,0	0,5	100	100
	1.62	0,5	0,5	0,5	100	100
	1,92	< 0,5	1,0	0,5	100	100
Сухие	0,00	0,5	2,0	1,5	0	0
	0,15	0,5	1,5	1,0	0	0
	0.34	1,0	2,0	1,5	0	0
	0,50	0,5	3,0	1,5	0	0
	0,65	0,5	2,5	1,5	70	0
	0,85	0,5	3,5	1,5	14	0
	0,89	0,5	2,0	1,0	6	0
	1,05	0,5	2,5	1,5	9	0
	1,31	0,5	2,0	1,0	2	0
	1,62	1,0	4,0	2,0	38	0
	1,92	1,0	4,0	1,5	12	0
Обож-женные	0,00	2,5	5,5	3,5	1	0
	0,15	0,5	4,5	2,0	90	3
	0,34	1,5	5,5	3,0	100	28
	0,50	1,5	5,0	3,0	100	39
	0,65	1,5	5,0	3,0	100	40
	0,85	1,5	5,0	2,5	100	16
	0,89	1,0	5,0	2,5	88	8
	1,05	1,5	5,0	3,0	28	24
	1.31	1,5	5,5	3,0	94	26
	1.62	2,5	7,0	4,5	100	48
	1,92	2,5	7,0	3,5	100	72

В первой серии экспериментов были получены гранулы узкой фракции (+9-10 *мм*), отличающиеся по содержанию связующего.

Их влажность находилась в пределах 8,2-9,4%. Из них готовилось три сорта гранул: сырые, физически сухие, обожженные при 540°С. Для определения прочности на раздавливание путем квартования отбиралось не менее 100 гранул, каждая из которых доводилась до разрушения при последовательном увеличении нагрузки по 0,5 *кг*. В качестве характери-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

ности прочности принималась нагрузка, предшествующая разрушающей.

В результате опытов были получены кривые распределения прочности, имеющие статистический характер. Прочность всей пробы можно охарактеризовать минимальной, максимальной и наиболее вероятной прочностью. Зная минимальную прочность, можно подсчитать допустимую высоту столба засыпки; наиболее же вероятная прочность, в отличие от средней арифметической, точнее отражает влияние того или иного фактора на упрочнение гранул. Гранулы испытывались также и на ударную прочность при сбрасывании с высоты 1 и 2 *м* на цементный пол. Здесь фиксировалась доля неразрушенных гранул. Результаты этих экспериментов приведены в таблице 1.

Прочность сырых гранул на раздавливание практически не зависит от добавки связующего, оставаясь равной в среднем 0,5 *кг/гранулу*. Их насыпной вес 1,05 *г/м*^{3}. Если предположить, что в емкостях для хранения гранул упаковка будет рядовой, то по этим данным допустимая высота засыпки составит 4,75 *м*. При падении с высоты 1и 2 *м* сырые гранулы хотя и несколько деформируются, но не разрушаются. Это обеспечивает хорошую транспортабельность гранул.

В характеристике сухих гранул по прочности заметно влияние добавки связующего. Прочность на раздавливание в этом сорте гранул меняется не очень существенно, но по сравнению с сырыми гранулами она возрастает примерно втрое. Напротив, ударная прочность сухих гранул резко уменьшается. Лишь при падении с 1*м* при добавке связующего более 0,65% некоторая часть гранул остается целой. Однако эта доля невелика и мало изменяется при дальнейшем увеличении содержания крепителя. Значительный разброс данных по ударной прочности указывает на влияние другого фактора, кроме добавки связующего. Вероятно, здесь имеет значение скорость сушки, которая при подготовке данного сорта гранул не выдерживалась постоянной.

Обожженные гранулы немного прочнее сухих, но и прочность на раздавливание мало зависит от изменения добавки связующего. Ударная прочность по сравнению с сухими гранулами имеет тенденцию повышаться с увеличением содержания крепителя. Однако отклонения от этой регулярности могут быть весьма значительными, на что указывает, например, характеристика обожженных гранул с 1,05% сульфата.

Created by free version of 2PDF
Vitebsk University

Таблица 2

Характеристика гранул алунитовой руды по прочности в зависимости от их крупности

Сорт гранул	Класс, *мм*	Прочность на раздавливание, *кг/гранулу*			Доля целых гранул (%) при падении с высоты	
		минимум	максимум	наиболее вероятная	1*м*	2*м*
Сырые	3-6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	100	100
	6-9	< 0,5	1,0	0,5	100	100
	9-12	0,5	2,5	1,0	100	100
	12-15	0,5	2,0	1,5	100	100
Сухие	3-6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	6	0
	6-9	< 0,5	1,0	0,5	4	0
	9-12	1,0	3,0	2,0	0	0
	12-15	2,0	5,0	3,0	0	0
Обож-женные	3-6	< 0,5	1,0	< 0,5	74	0
	6-9	0,5	3,0	1,5	75	16
	9-12	0,5	9,0	3,5	52	7
	12-15	2,5	11,0	7,0	36	6

Как и в случае сухих гранул, эти отклонения можно отнести за счет декриптации гранул. Для подтверждения этих предположений были проведены опыты по определению термической стойкости гранул, полученных на воде к с максимальной добавкой связующего (1,92%). Методика опытов состояла в следующем. В разогретый до 540°С муфель быстро помещалась проба из 100 гранул в железном противне. Подъем температуры пробы до 540°С занимал не более 3-5 *мин*. После этого противень извлекали и подсчитывали число целых гранул. В опыте без связующего осталось 95% целых гранул, со связующим – 25%. По-видимому разложение кристаллогидрата сульфата натрия и является основной причиной декриптации гранул.

Дальнейшие опыты проводились без введения связующего. Были получены гранулы четырех фракций *(мм)*: +3-6; +6-9; +9-12; +12-15. Влажность их находилась в пределах 8,6-9,0%. Характеристика гранул дана в таблице 2.

Судя по этим данным, наиболее вероятная прочность сырых гранул на раздавливание увеличивается на 0,5 *кг*. Гранулы всех фракций при падении с 1 и 2 *м* остаются целыми.

Сухие гранулы на раздавливание прочнее сырых, но очень хрупкие. Лишь малая доля фракций 3-6 и 6-9 *мм* остается целой при падении. Падая с высоты 1 *м*, гранулы раскалываются на 2-4 части, а падая с высоты *2 м* – на 5-10 частей.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Прочность на раздавливание обожженных гранул еще выше, чем сухих. Причем это наиболее характерно для крупных фракций. Прочность же фракции 3-6 *мм* во время обжига, как и при сушке, изменяется незначительно, оставаясь меньше 0,5 *кг/гранулу.*

Ударная прочность обожженных гранул по сравнению с сухими резко возрастает, однако не менее четвертой части гранул разрушается. Довольно четко оптимум ударной прочности приходится на класс 6-9 *мм.* Полученные фракции гранул испытывались и на термическую стойкость по описанной выше методике.

Таблица 3

Термическая стойкость гранул алунитовой руды

Класс, мм	*Доля целых гранул, %*	
	сырых	*высушенных на воздухе*
3 – 6	***91***	***100***
6 – 9	95	100
9 –12	92	100
12 - 15	96	100

Наряду с сырыми гранулами этим испытаниям подвергались гранулы, выдержанные на открытом воздухе 24 *час* при 18°С. Результаты опытов даны в таблице 3.

Термическая стойкость сырых гранул примерно одинакова и составляет более 90 %. Весьма благоприятной оказывается суточная выдержка их на воздухе. Из этих данных следует, что термическая стойкость гранул определяется физической влагой. Удаление кристаллизационной влаги алунита идет в довольно широком интервале температур (от 500 до 665°С) [1], поэтому этот процесс не должен протекать слишком бурно. Кроме того, вторичная влага удаляется по готовым порам.

В общем можно считать, что гранулы, полученные на воде, мало уступают гранулам с сульфатом натрия, а в некоторых отношениях (термическая стойкость) и превосходят их. Склонность алунитов Загликского месторождения к оказанию не является неожиданной, поскольку известно [2], что эти алуниты имеют волокнистое тонкодисперсное строение, причем наиболее дисперсным компонентом породы (- 270 *меш)* является минерал алунит [3]. Оптимальные параметры грануляции находились из расчета получения минимального выхода фракции – 6 *мм*. Этому удовлетворяли следующие условия: влажность гранул 9,5%, угол наклона оси чаши 38°, скорость вращения 16 *об/мин,* производительность 4032 *кг/сутки* по сырым гранулам. Ситовая характеристика гранул:

Created by free version of 2PDF

Классы, *мм*	6	+6-7	+7-8	+8-9	+9-10	+10-11	+11-12,5	12,5
Выход, %	0,71	3,22	11,78	44,30	20,71	13,93	4,63	0,72

Полученные данные позволяют выдвинуть ряд требований к способу переработки гранулированных алунитов: 1) механические удары обезвоженных гранул (особенно после сушки) должны быть исключены; 2) резкий нагрев материалов недопустим; 3) способ должен обеспечивать переработку гранул широкой фракции (+6-12 *мм*).

Вполне очевидно, что все эти требования не могут быть соблюдены при обжиге гранулированных алунитов в печи с кипящим слоем. К этому еще добавится истираемость гранул, характерная для кипящего слоя. Барабанные вращающиеся печи, напротив, удовлетворяют этим требованиям в полной мере, хотя истираемость гранул и как следствие этого – пылевынос здесь сохраняются. К тому же эффективность взаимодействия газового агента и материалов в трубчатой печи невысока, а это будет весьма существенно для последующей операции – восстановительного обжига алунитов.

По данным практики Кировабадского алюминиевого завода, энергетические затраты составляют основную долю в себестоимости получаемого глинозема, поэтому экономный расход топлива и восстановителя здесь будет иметь особое значение. Представляется весьма целесообразным использование шахтных печей, подобных тем, которые применяются в сушильном деле [4]. Однако все эти возможности могут быть вполне определены лишь после специального изучения процессов обжига и восстановления гранулированных алунитов в соответствующих условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.В. Лабутин. Алуниты. М., «Металлургия», 1965.
2. Н.И. Наковник. Вторичные кварциты СССР. М., «Недра», 1964.
3. Ф.П. Верещагин, Г.В. Лабутин, В.Д. Пономарев, Л.Б. Иванова. Труды ВАМИ, № 49, 1695.
4. М.Ю. Лурьев. Сушильное дело. М., ГОНТИ НКТП СССР, 1938.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Н.Н. ПОПРУКАЙЛО, В.П. МАЛЫШЕВ, Е.А. БУКЕТОВ, Д.Н. АБИШЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО АЛУНИТА

Из всего многообразия щелочных схем переработки алунитов [1-6] промышленное признание получила восстановительно-щелочная схема Г.В. Лабутина [4], включающая двухстадийный обжиг с последующей щелочной безавтоклавной обработкой огарка. Первая стадия обжита проводятся при 540°С, при этом удаляется кристаллизационная вода; вторая – при 540-545°С в присутствии газообразного восстановителя, при этом происходит десульфуризация минерала. Операции обжига алунитовой породы уделяется на практике большое внимание. От режима проведения этой операции (температура, длительность) зависит степень перехода глинозема в раствор при выщелачивании. При излишне высокой температуре и длительном обжиге глинозем огарка «пассивируется», т. е. переходит в труднорастворимую в щелочах форму.

Обжиг и восстановление алунитов в настоящее время проводятся в печах кипящего слоя. Кинетика дегидратации алунитовой породы в условиях кипящего слоя достаточно полно изучена Ф.П. Верещагиным [5,6]. Практика показывает, что ведение названных процессов в кипящем слое имеет серьезные недостатки. Тонкие фракции алунитовой породы, наиболее богатые алунитом, легко выносятся из слоя. Кроме того, частицы разного размера пребывают в слое различное время. Последнее приводит к неравномерному обжигу: одна часть материала недообожжена, а другая пассивирована. Обжиг рядовой алунитовой породы в печи КС при 540-560°С приводит к пассивации 10-15% глинозема. При сравнительно небольшой линейной скорости газа 0,22-0,28 *м/сек* пылевынос достигает 10%. В работе [5] лишь на крупной фракции алунитовой породы -0,147+0,104 *мм* (в рядовой алунитовой породе эта фракция составляет всего 7%) было достигнуто извлечение Al_2O_3 97%, при обычной степени дегидратации – 90%. В связи с изложенным представляет интерес обжиг гранулированной алунитовой породы [7].

Лабораторные опыты по обжигу гранулированных алунитов проводились на установке, изображенной на рисунке 1. Материал обжигался на горизонтальной решетке вертикального трубчатого реактора.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

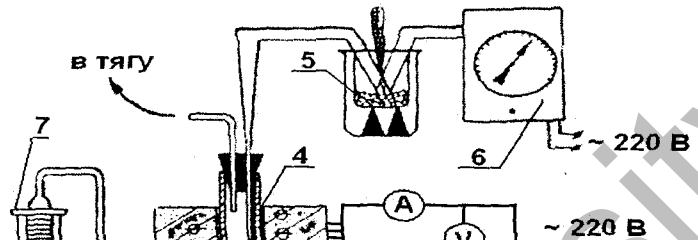


Рис. 1. Лабораторная установка для обжига гранулированного алунита. 1 – реактор; 2 – печь; 3 – вариатор РНО-250; 4 – термопара; 5 – сосуд Дьюара; 6 – потенциометр ЭПД-12; 7 – ротаметр.

Точность регулирования температуры ±10°. Обжигу подвергались четыре класса гранул размером от 3 до 15*мм*, предварительно высушенные от физической влаги. Температуры обжига были приняты 510, 550 и 615°С. Это соответствует началу, максимуму и концу эффекта дегидратации на термографической кривой алунита. Продолжительность обжига в опытах составляла 30, 45 и 60 *мин.* Показателями процесса являлись степень дегидратации и извлечение глинозема в щелочной раствор при «стандартном» технологическом выщелачивании [5]. Из-за отсутствия надлежащего оборудования общепринятая для алунитов методика определения воды в пробах по методу Пенфильда была заменена нагревом проб в муфеле при температуре 615-630°С в течение 1*час.* Удаление воды при 615°С достаточно полное, что подтверждается и термографическим анализом пробы алунита, обожженной при этой температуре за 30 *мин.* Степень десульфуризации при указанных температурах невелика. По данным И.Г. Кухаревой [8], равновесная упругость паров SO_3 над алунитом при 615°С составила 50 *мм рт. ст.*

Чтобы учесть возможную потерю веса в результате десульфуризации, при расчетах степени дегидратации мы пользовались формулой, в которую входит содержание нелетучего компонента – Al_2O_3.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Степень дегидратации = $100(1 - (H_2O_{огарка}/H_2O_{исходн.} \cdot Al_2O_{3исходн}/ Al_2O_{3огарка})$,

где $H_2O_{огарка}$, $Al_2O_{3\ огарка}$ – содержание влаги и глинозема в обожженном гранулированном алуните, % ;

$H_2O_{исходн.}$, $Al_2O_{3\ исходн}$ – содержание влаги и глинозема в исходном гранулированном алуните, %.

Стандартное выщелачивание обожженных алунитов проводилось по методике ВАМИ.

Величина навески гранул, загружаемой в реактор для обжига, определялась для каждого класса высотой изотермической зоны. Гранулы засыпали в предварительно разогретый до нужной температуры реактор. Разогрев навески до заданной температуры занимал не более 3-5 *мин.*

Экспериментальные данные

Приведенные на рисунке 2 данные свидетельствуют о том, что крупность гранул мало влияет на показатели обжига алунитов. Так, при температурах 550 и 615°С, особенно при последней, степень дегидратации и извлечение глинозема изменяются незначительно. Лишь при 510°С зависимость этих показателей от размера гранул становится достаточно явной (рис. 2 *а,б, в*). При этой температуре наибольшее извлечение глинозема составляет 98-99%, однако степень дегидратации не превышает 40%. При 550°С степень дегидратации возрастает до 90%, а извлечение глинозема несколько снижается и составляет в среднем 95-96%. Мало отличаются от этого и показатели обжига при 615°С. Тот факт, что при температурах 550 и 615°С показатели процесса дегидратации гранулированных алунитов мало зависят от размера гранул, указывает на то, что при достаточно высоких температурах диффузионное сопротивление в грануле для отвода паров воды не имеет существенного значения. При удалении физической влаги в гранулах образуются поры, затем для отвода паров конституционной воды, чем и объясняется высокая скорость дегидратации гранулированных алунитов. Подтверждением этого служат также данные опытов при различных скоростях газового потока. Как следует из данных рисунка 3, показатели обжига гранулированного алунита практически не зависят от расхода воздуха, вдуваемого в реактор.

Created by free version of 2PDF

Buksu University

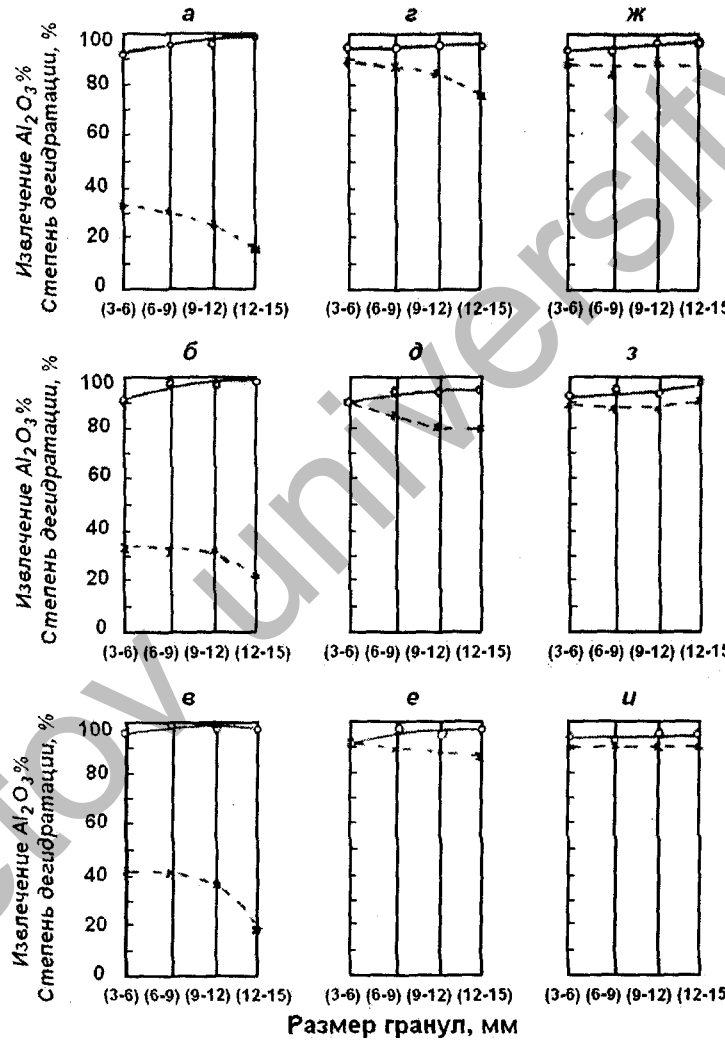


Рис. 2. Зависимость извлечения глинозема и степени дегидратации от крупности гранул: *а* – температура обжига 510°С, продолжительность обжига 30 *мин*; *б* - 510°С, 45 *мин*; *в* - 510°С, 60 *мин*; *г* - 550°С, 30 *мин*; *д* - 550°С, 45 *мин*; *е* - 550°С, 60 *мин*; *ж* - 615°С, 30 *мин*; *з* - 615°С, 45 *мин*; *и* - 615°С, 60 *мин*.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Судя по данным рисунка 2, извлечение глинозема и степень дегидратации алунита находятся в обратной зависимости. Так, для мелких гранул (+3-6 *мм)* характерна наибольшая степень дегидратации, но чего извлечение из них Al_2O_3 заметно ниже, чем из средних и крупных. Подобные же показатели характерны и для негранулированных алунитов [6].

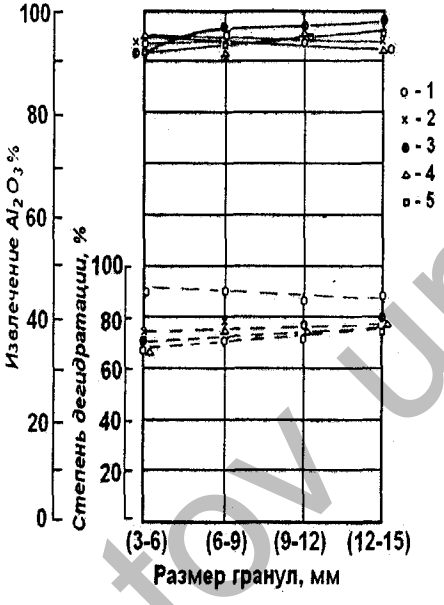


Рис. 3. Зависимость показателей обжига при t = 550°С и продолжительности 60 *мин* (*л/мин*): *1* –0,0; *2* – 1,0; *3* – 2,0; *4* – 3,0; *5* – 4,0

Продолжительность обжига оказывает существенное влияние на показатели процесса только при температурах 510 и 550°С. При 615°С 30-минутный обжиг обеспечивает достаточно полное (90%) удаление воды даже для крупного класса гранул.

Термографический анализ обожженных проб алунита показывает, что 60-минутный обжиг при 550°С обеспечивает одинаково полную степень дегидратации для всех классов гранул. За 45 и 30 *мин* успевают обжечься полностью только гранулы от 3 до 9 *мм*. На термограмме обожженного при 615°С за 30 *мин* алунита класса +12-15 *мм* эффект дегидратации отсутствует.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Выводы

1. Обжиг гранулированных алунитов в неподвижном слое проходит достаточно быстро и эффективно. Степень дегидратации при 550 и 615°С за 60 *мин* достигает 90% при извлечении Al_2O_3 в щелочной раствор 95%.

2. При температуре 550-615°С изменение крупности гранул мало влияет на показатели процесса обжига, что позволяет рекомендовать для переработки широкую фракцию гранул +6-15 *мм*.

3. Продолжительность обжига гранулированных алунитов при 550°С составляет 60 *мин*, а при 615°С может быть уменьшена до 30 *мин*.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.С. Смирнов-Верин. Алуниты и их использование. М., ОНТИ, 1938.
2. Г.В. Лабутин, С.В. Лабутин, Н.Г. Наумчик. Способ переработки алунитов (аммиачный). Авт. свид. № 1336 от 13.8.1933 г.
3. Г.В. Лабутин. Восстановительный метод переработки алунита. Авт. свид. № 9911 от 16.8.1948 г.
4. Г.В. Лабутин. Изыскание и разработка методов использования алунитов. Автореферат диссертации. Л., 1955.
5. Ф.П. Верещагин, Г.В. Лабутин, В.Д. Пономарев, Л.Б. Иванова. Изучение процесса обжига алунита. Труды ВАМИ, № 49, 1962.
6. Ф.П. Верещагин. Исследование процесса обжига алунита применительно к современной технологии его комплексной переработки. Автореферат диссертации. Л., 1963.
7. Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Е.А. Букетов, Д.Н. Абишев, З.С. Широкова. О возможности переработки алунитов в гранулированном виде. В настоящем сборнике.
8. И.Г. Кухарева, Г.В. Лабутин. Исследование процесса восстановления алунита газообразными и парообразными продуктами. Труды ВАМИ, № 40, 1957.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Н. Н. ПОПРУКАЙЛО, В. П. МАЛЫШЕВ,
Е. А. БУКЕТОВ, Д. Н. АБИШЕВ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АЛУНИТОВ

В настоящее время восстановление алунитов, как и предшествующая ему операция обжига, проводится в аппаратах кипящего слоя, при этом суммарная величина пылевыноса алунита достигает 10%. В связи с этим большой интерес представляет переработка алунитов в гранулированном виде, благодаря чему пылевынос может быть существенно снижен. Нами была показана возможность получения гранул алунита с приемлемыми показателями по прочности для условий переработки их в шахтной печи [1]. Кроме того, установлено [2], что степень дегидратации при обжиге гранулированных алунитов достигает 90% уже при 550°С и в пределах 3-15 *мм* мало зависит от размера гранул.

Лабораторные опыты по восстановлению алунитов проводились в том же реакторе, который использовался для обжига гранулированных алунитов [2], с некоторыми приспособлениями для подачи восстановителя (соляровый газ, этилен, соляровое масло, водород). Для опытов употреблялись гранулы алунита, обожженные при 540°С в течение часа. Навеска каждого класса гранул определялась по высоте изотермической зоны реактора. Материал загружался в предварительно разогретую до нужной температуры печь, при этом температура снижалась до 200-300°С. Во время подъема температуры реактор промывался восстановителем; промывка обычно заканчивалась к 400-450°С. Продолжительность дальнейшего разогрева до заданной температуры не превышала 3-5 *мин.*

Показатели процесса восстановления алунитов – степень десульфуризации минерала, отнесенная к 0,75 части сульфат-ионов, стехиометрически связанных с алюминием, и извлечение глинозема в щелочной раствор при стандартном выщелачивании. Чтобы учесть потерю веса в процессе восстановления, в том числе и за счет остаточной влаги, в расчетную формулу для определения степени восстановления ввели содержание нелетучего компонента – $A1_2O_3$.

Степень восстановления (%) равна:

$$100/0{,}75\ (1 - SO_{3\ восст}/(SO_{3\ обожж} \cdot Al_2O_{3\ обожж}/Al_2O_{3\ восст}),$$

где $SO_{3\ восст.}$ – содержание SO_3 в восстановленном алуните, % ;

$SO_{3\ обожж.}$ – содержание SO_3 в исходном обожженном алуните, % ;

$Al_2O_{3\ обожж.}$ – содержание глинозема в исходном обожженном алуните, % ;

Created by free version of 2PDF
Buketov University

$Al_2O_{3\ восст.}$ – содержание глинозема в восстановленном алуните, %

Пробы после восстановления не осветлялись.

Восстановление алунитов соляровым газом и этиленом

Первые опыты проводились с использованием в качестве восстановителя легколетучей составляющей продуктов пиролиза солярового масла, условно названной нами соляровым газом. Соляровый газ набирали предварительно в газометр и после осушки подавали в реактор снизу. Расход его в течение всего опыта поддерживался постоянным и контролировался реометром.

Опыты с соляровым газом проводились на четырех классах гранул размером от 3 до 15 *мм*. Температуры восстановления были приняты 520, 540 и 560°С, продолжительность восстановления 30, 45 и 60 *мин*. Расход восстановителя изменялся до 1,6 избытка против теоретического. Результаты опытов по восстановлению гранулированных алунитов соляровым газом представлены на рисунках 1-3. Как видно из рисунков, крупность материала не оказывает значительного влияния на извлечение глинозема и степень десульфуризации. При температуре 520°С (рис. 1), независимо от продолжительности восстановления, извлечение глинозема одинаково высокое (87-95%). Однако при названных условиях степень десульфуризации алунитов мала и не превышает 23%. Степень десульфуризации, равная 23,6%, получена при 1,6-кратном избытке солярового газа. При температуре 540°С (рис. 2) извлечение глинозема остается высоким, находясь в пределах 82,5-93,5%, и также незначительно зависит от продолжительности восстановления. Степень десульфуризации при данной температуре несколько повышается. Лучшие показатели получены при расходах солярового газа 1,4 и 1,6 и составляют 33-39%. Для температуры 560°С (рис. 3) характерно некоторое снижение извлечения глинозема при продолжительности восстановления 45 и 60 *мин*. Если при 30-минутном восстановлении извлечение глинозема составляет 87-91%, то за 45 и 60 *мин* оно значительно снижается: 81-87 и 72 и 85%, соответственно. Степень десульфуризации при этой температуре достигает 41% (60-минутное восстановление, расход солярового газа 1,6). Из приведенных на рисунках 1-3 данных видно, что степень десульфуризации несколько возрастает с увеличением продолжительности восстановления и значительно быстрее – с повышением температуры и расхода восстановителя.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

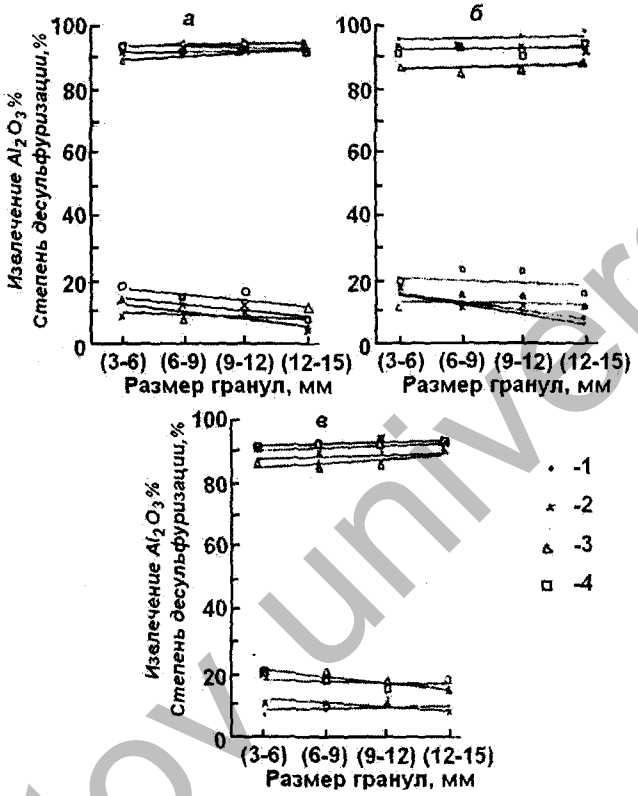


Рис. 1. Зависимость показателей восстановления от продолжительности и расхода солярового газа при температуре 520°С (*мин*): *а* – 30; *б* – 45; *в* – 60. *1* – теоретический расход восстановителя; *2* – в 1,2; *3* – в 1,4; *4* – в 1,6 раза больше теоретического.

Поэтому нами были предприняты дополнительные опыты по восстановлению с повышенными расходами восстановителя. Поскольку, как выяснилось выше, существенной разницы в показателях восстановления для разных классов гранул нет, в дальнейшем мы проводили опыты на гранулах размером 6-9 *мм*.

Bukotov university
Created by free version of 2PDF

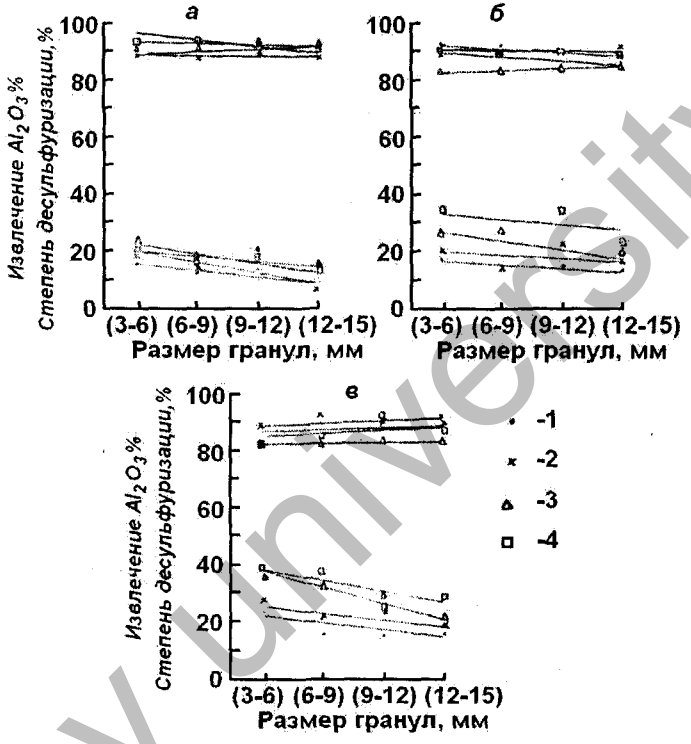


Рис. 2. Зависимость показателей восстановления от продолжительности и расхода солярового газа при температуре 540°С *(мин): а* – 30; *б* – 45; *в* – 60. *1* – теоретический расход восстановителя; *2* – в 1,2; 3 – в 1,4; *4* – в 1,6 раза больше теоретического.

Из приведенных данных видно, что при высоком извлечении глинозема степень восстановления продолжает повышаться крайне медленно. При избытке восстановителя втрое больше теоретического огарок удается восстановить лишь на 55%.

Для контроля полученных данных были проведены опыты на этилене. Этилен получали дегидратацией этилового спирта по методике, описанной в работе [3]. Этилен подавался из газометра, расход его контролировался реометром. На рисунке 4 представлены показатели восстановления при t = 540°С, продолжительности восстановления 60 *мин* и расходе солярового газа от 1 до 3-кратного против теоретического.

Bukeev University
Created by free version of 2PDF

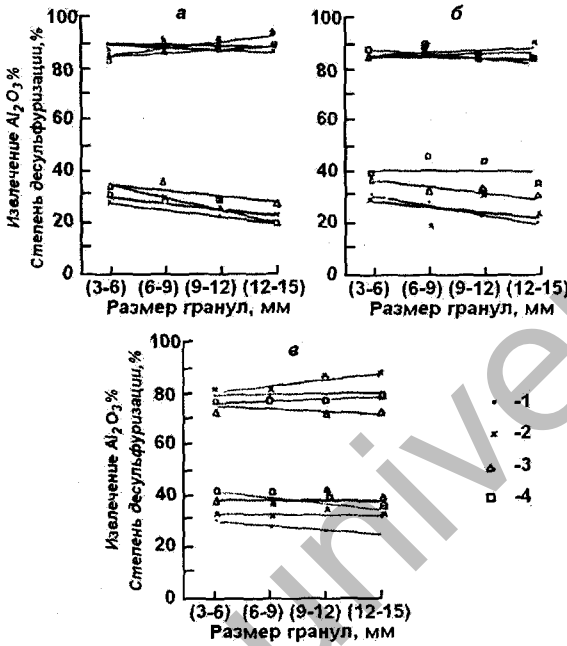


Рис. 3. Зависимость показателей восстановления от продолжительности и расхода солярового газа при температуре 560°С *(мин): а* – 30; *б* – 45; *в* – 60. *1* – теоретический расход восстановителя; *2* – в 1,2; 3 – в 1,4; *4* – в 1,6 раза больше теоретического.

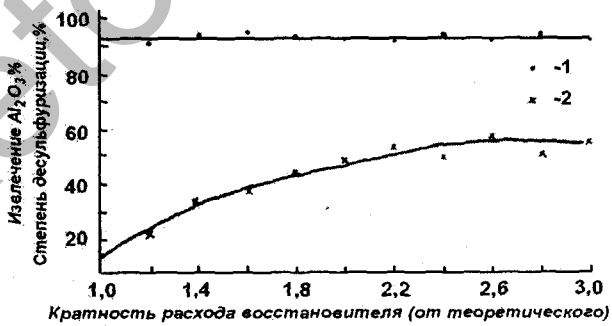


Рис. 4. Зависимость показателей восстановления от расхода солярового газа при 550°С. 1 – извлечение Al_2O_3; 2 – степень десульфуризации.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Таблица 1

Показатели восстановления алунитов этиленом (кл. 6-9 *мм*, t =540°С, время – 60 *мин*)

Кратность расхода восстановления	Степень восстановления, %	Извлечение Al_2O_3, %
4,0	9,8	90,5
5,0	8,3	86,4
6,0	24,6	86,0
7,0	31,2	86,7
8,0	27,6	84,7
9,0	42,1	83,2
10,0	49,8	78,5

Опыты проводились при температуре 540°С, продолжительности восстановления 60 *мин* и избытке восстановителя от 4 до 10-кратного против теоретического. Результаты опытов, представленные в таблице 1, показывают, что этилен как восстановитель алунитов слабее солярового газа: одинаковая степень восстановления (50-55 %) достигается при избытке солярового газа в 3, а этилена в 10 раз от теоретически необходимого. Из изложенного следует, что этилен и легкокипящие фракции пиролиза солярового масла обладают слабыми восстановительными свойствами.

Восстановление алунитов соляровым маслом

Лабораторная установка для восстановления гранулированных алунитов в неподвижном слое изображена на рисунке 5. Соляровое масло подается в реактор сверху через медный змеевик, где происходит пиролиз восстановителя. Продукты пиролиза в парообразном состоянии взаимодействуют с навеской гранулированного алунита и затем через отстойник выбрасываются под тягу. Поскольку контакт паров с навеской в данной установке является кратковременным, значительная часть восстановителя не участвует в реакции и, проходя через слой гранул, конденсируется а отстойнике. Поэтому состав отходящих газов нами в этих опытах не изучался.

Первые опыты проводились при 2%-ом расходе солярового масла, соответствующем расходу восстановителя на практике в печи КС. Как видно из рисунка 6, размер гранул мало влияет на показатели восстановления. Для изучения влияния продолжительности процесса использовался класс 6-9 *мм.* Данные рисунка 7 свидетельствуют о том, что в интервале 30-90 *мин* показатели восстановления не изменяются. Так как процесс восстановления в этих опытах еще не закончен (степень десульфуризации не более 70%), то, по-видимому, скорость его достаточно высока, а дальнейшее восстановление лимитируется либо

Bukeov university
Created by free version of 2PDF

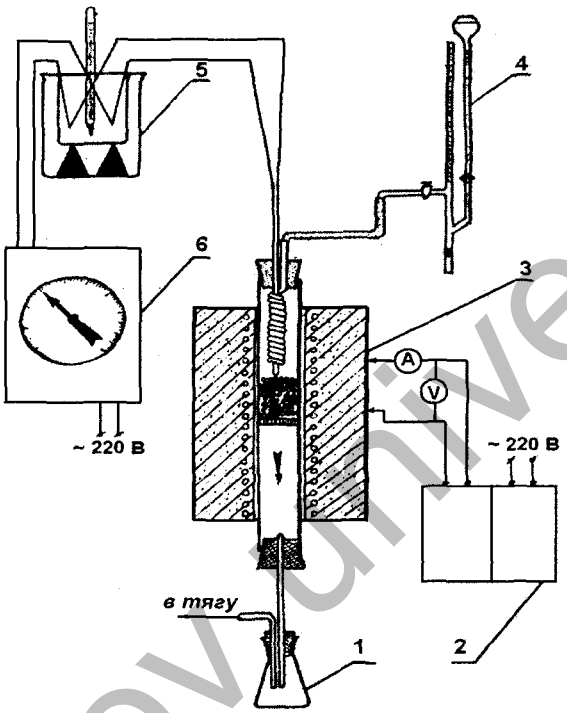


Рис. 5. Лабораторная установка для восстановления гранулированных алунитов соляровым маслом. *1* – отстойник; *2* – РНО-250; *3* – электропечь; *4* – микробюретка; *5* – сосуд Дьюара; *6* – ЭПД-12.

расходом солярового масла, либо температурой. Высокую скорость взаимодействия паров солярового масла с гранулированным алунитом можно объяснить наличием многочисленных пор и трещин, образовавшихся в гранулах при их сушке и дегидратации. Влияние температуры на процесс восстановления при том же расходе солярового масла показано на рисунке 8. Из этих данных следует, что оптимальные показатели восстановления достигаются при 525° (степень десульфуризации сульфатного алюминия и извлечение глинозема при выщелачивании составляют около 80%). При 500°С степень десульфуризации опускается до 70%, но зато извлечение глинозема поднимается до 93%.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

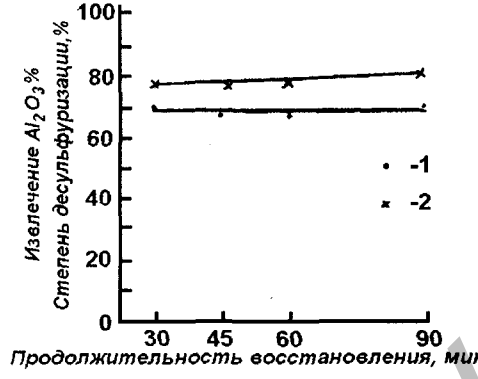


Рис. 6. Зависимость показателей восстановления алунита соляровым маслом от размеров гранул. *1* – извлечение Al_2O_3 ; *2* – степень десульфуризации. Условия: 550°С; 60 *мин*; 2%-ный расход солярового масла.

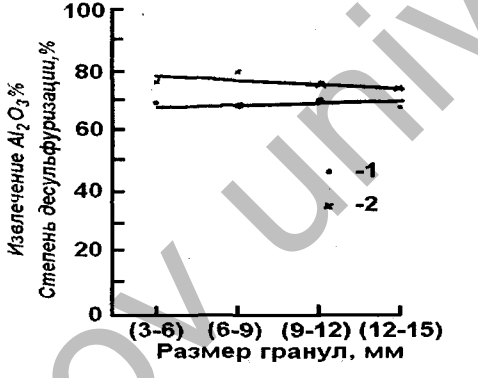


Рис. 7. Влияние продолжительности на показатели восстановления. *1* – извлечение Al_2O_3 ; *2* – степень десульфуризации. Условия: 550°С; 6-9 *мм*; 2%-ный расход солярового масла.

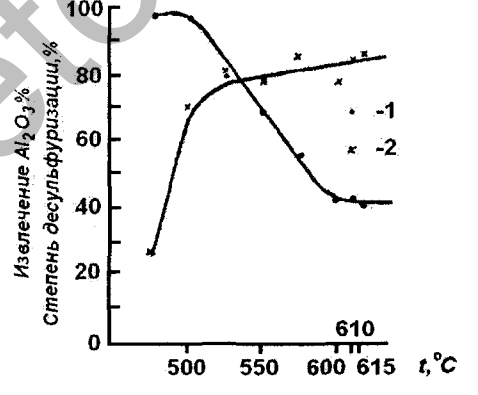


Рис. 8. Влияние температуры на показатели восстановления. *1* – извлечение Al_2O_3 ; *2* – степень десульфуризации. Условия: 60 *мин*; 6-9 *мм*; 2%-ный расход солярового масла.

Судя по этим данным, наилучшие показатели восстановления

Buketov university
Created by free version of 2PDF

достигаются при 500°С. При 4%-ном расходе солярового масла степень десульфуризации в интервале 500-550°С примерно одинакова (86-90%). Напротив, извлечение глинозема снижается с 90% при 500° до 75-80% при 525°С до 65-70% при 550°С.

Интересна возможность полного восстановления алунитов при пониженных температурах с высоким выходом растворимого глинозема. Заметное появление в отходящих газах элементарной серы как продукта дальнейшего восстановления сернистого ангидрида отмечалось лишь при 7% -ном расходе солярового масла.

Данные по восстановлению гранулированных алунитов при повышенных расходах солярового масла в интервале температур 500-550°С приведены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость показателей восстановления гранулированных алунитов от расхода солярового масла. (кл. 6-9 *мм*, время 60 *мин*)

Температура, °С	Расход солярового масла, %	Степень десульфуризации, %	Извлечение Al_2O_3, %
500	2,0	69,8	93,2
	3,0	81,7	85,2
	4,0	86,0	92,8
	5,0	100,0	89,0
	6,0	100,0	87,5
	7,0	100,0	89,0
525	2,0	80,0	76,9
	3,0	85,6	74,6
	4,0	90,0	75,5
	5,0	100,0	75,1
	6,0	100,0	83,5
	7,0	100,0	81,7
550	1,5	77,6	70,5
	2,0	78,9	66,3
	2,5	80,5	63,3
	3,0	83,3	63,3
	3,5	91,8	65,2
	4,0	90,5	66,7

Проведенные опыты не преследовали цель установить эффективность использования восстановителя и поэтому полученные данные по расходу солярового масла нельзя рассматривать как характерные для переработки гранулированных алунитов. На установке непрерывного действия расход восстановителя будет снижен. В равной мере этому будет способствовать и циркуляция газового потока.

Buketov university
Created by free version of 2PDF

Восстановление алунитов водородом

В связи с перспективой использования в заводских условиях конверсионного газа представляет интерес изучение возможности восстановления гранулированных алунитов водородом. Ниже приводятся результаты опытов по восстановлению гранулированных алунитов класса +6-9 *мм* водородом при температуре 450-625°С и двукратном расходе восстановителя против теоретического. Продолжительность восстановления во всех опытах 60 *мин.*

При температурах 450-525°С извлечение глинозема составляет 95-98%, а степень десульфуризации – 30-72%.

Степень десульфуризации 80% получена при 550°С, но здесь происходит снижение растворимости глинозема до 76%. При дальнейшем повышении температуры растворимость падает еще больше. При 625°С удается извлечь в щелочной раствор лишь 16% глинозема.

Степень десульфуризации 100% достигается при температурах 600 и 625°С. Из данных таблицы 3 следует, что (как и в случае восстановления алунитов соляровым маслом) для получения желаемых показателей целесообразно увеличить расход восстановителя, но более правильно – проверить эффективность использования водорода на установке непрерывного действия.

Таблица 3

Показатели восстановления алунитов водородом

Температура, °С	Степень восстановления, %	Извлечение Al_2O_3, %
450	30,2	97,4
475	36,6	98,0
500	71,6	93,8
525	72,3	95,0
550	79,2	76,0
575	87,2	32,8
600	99,0	18,8
625	100,0	15,6

Выводы

1. Изучена возможность восстановления гранулированных алунитов размером от 3 до 15 *мм* соляровым газом, этиленом, соляровым маслом и водородом. Самая низкая восстановительная способность у этилена, у солярового газа она несколько выше, а соляровое масло и водород являются наиболее эффективными восстановителями.

2. Размер гранул практически не влияет на показатели восстановления вследствие образования пор и трещин в гранулах при их сушке и дегидратации.

3. При 500°С для класса 6-9 *мм* степень десульфуризации 86%

Buketov University
Created by free version of 2PDF

достигнута при 4%-ном, а для 525°С при 3%-ном расходе солярового масла от веса алунита. Извлечение глинозема при 500° составляет 90%, а при 525°С – 80%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Е.А. Букетов, Д.Н. Абишев, З.С. Широкова. О возможности переработки алунитов в гранулированном виде. В настоящем сборнике.

2. Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Е.А. Букетов, Д.Н. Абишев. Исследование процесса дегидратации гранулированного алунита. В настоящем сборнике.

3. Ф.М. Рапопорт, А.А. Ильинская. Лабораторные методы получения чистых газов. М., Госхимиздат, 1963.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

З. И. ГРОМАКОВА, Л. Г. ГОРОХОВА, Е. А. БУКЕТОВ

К МЕТОДИКЕ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ ТЕЛЛУРА В МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМАХ

В ранее опубликованной методике [1] фазового анализа на соединения теллура элементарный теллур определяют совместно с теллуридом золота. Нами были продолжены исследования по их разделению.

Таблица 1

Взаимодействие сульфида натрия с элементарным теллуром (Условия опыта: время обработки – 4 *час*, температура опыта - 95°С, объем растворителя – 50 *см*^{3})

Навеска теллура, *мг*	Количество теллура, перешедшего в раствор, %							
	Na_2S – 3,8		Na_2S – 15		Na_2S – 3,8		Na_2S – 15	
	Очищен от Na_2SO_3	Не очищен от Na_2SO_3	Очищен от Na_2SO_3	Не очищен от Na_2SO_3	С добавлением обезмеженного шлама	С добавлением необезмеженного шлама	С добавлением обезмеженного шлама	С добавлением необезмеженного шлама
20	46,08	30,05	71,93	60,00	40,85	61,00	60,10	81,13
50	45,90	31,01	72,00	60,50	41,00	61,31	60,30	80,90
100	46,40	31,50	72,00	61,00	41,20	61,40	60,90	81,50
200	47,00	31,60	72,50	62,50	42,00	62,00	61,10	82,10

В работе [2] в качестве селективного растворителя элементарного теллура предложен 3,8%-ный раствор моносульфида натрия. Т. Н. Грейвер и др. [3] на основе расчета потенциалов реакций, протекающих при растворении теллура в растворах сульфида натрия, показали, что теллур растворяется в ди- и трисульфиде и не растворим в моносульфиде. Для выяснения причин этого противоречия мы поставили специальные опыты по испытанию раствора моносульфида натрия в качестве селективного растворителя для элементарного теллура. Опытные данные (табл. 1), к сожалению, не подтвердили выводов работы [2].

Повышенная растворимость теллура в моносульфиде натрия в необезмеженном медеэлектролитном шламе объясняется, по-видимому, сложностью состава шламов. Опытные данные (табл. 2) свидетельствуют о том, что в присутствии окиси меди раствор моносульфида натрия частично разлагает все теллуриды.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Более эффективным растворителем элементарного теллура, в согласии с данными работы [3], оказался раствор дисульфида натрия.

Таблица 2

Влияние окиси меди на растворимость элементарного теллура, теллуридов меди, золота, серебра в моносульфиде натрия (Условия опыта: концентрация Na_2S – 3,8%, время обработки – 4 *час,* температура – 95°С, количество добавленной окиси меди – 200 *мг)*

Навеска препарата, *мг*	Количество теллура, перешедшего в раствор, %	Степень разложения препарата, %
$Te_{эл}$ 20,30	60,40	60,40
$Te_{эл}$ 20,00	61,50	61,50
$Te_{эл}$ 20,00	61,40	61,40
$AuTe_2$ 20,00	31,30	55,48
CuTe 20,00	50,10	100,0
PbTe 20,00	следы	следы
Ag_2Te 20,00	5,94	19,04

В таблице 3 приведены результаты опытов по взаимодействию элементарного теллура, теллуридов меди, свинца, золота, серебра с этим растворителем. Степень разложения препарата в этих опытах контролировалась на шламах методом добавок.

Таблица 3

Взаимодействие Na_2S с $Te_{эл}$, Cu_2Te, PbTe, $AuTe_2$, Ag_2Te
(Условия опыта: навеска препарата – 20 *мг,* объем растворителя – 50 $см^3$, растворение при умеренном кипячении)

Концентрация, %	Время обработки, *мин*	Степень разложения $Te_{эл}$, %	Степень разложения Cu_2Te, %	Степень разложения $AuTe_2$, %	Степень разложения Ag_2Te, %
1	40	100,0	73,45	-	-
2	20	100,0	84,16	-	-
3	10	100,0	90,12	-	-
4	5	100,0	100,0	-	-
5	5	100,0	100,0	2,45	-
6	3	100,0	100,0	10,40	1,02
7	3	100,0	100,0	13,30	2,00
8	2	100,0	100,0	13,40	1,80
9	2	100,0	100,0	13,40	1,98
10	2	100,0	100,0	13,90	2,20

Примечание. Теллурид свинца в дисульфиде натрия не разлагается.

Эти данные свидетельствуют о том, что 4%-ный раствор дисульфида натрия может быть применен для селективного извлечения элементарного теллура и теллура теллурида меди. На основе данных на-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

шей работы [1] и приведенных опытных данных нами предлагается новая методика определения различных форм теллура в медеэлектролитном шламе. Последовательность операций в сводится к следующему. Навеска шлама (6-7*г*) предварительно обрабатывается 10%-ной серной кислотой, подогретой до 50-60°С, для удаления окиси меди. Промытая проба высушивается при температуре 60-70°С и из нее отбирается навеска.

Из первой навески определяют элементарный теллур и теллур теллурида меди 4%-ным дисульфидом натрия. Далее из остатка определяют теллур теллурида золота по методике, описанной в работе [1].

Теллур теллурида свинца определяют растворением в 20%-ной HCl в присутствии перекиси водорода. Теллур теллурида серебра определяют разложением остатка в горячей соляной кислоте (2:1) с 2-3 *мл* азотной кислоты.

Из второй навески определяют элементарный теллур и теллур теллурида золота по методике, описанной в работе [1].

Ход анализа

1. Определение суммы элементарного теллура и теллура теллурида меди (первая навеска). В широкогорлую коническую колбу емкостью 150 *мл* вносится навеска шлама в 1*г*, приливается 50 *мл* свежеприготовленного нагретого до кипения 4%-ного дисульфида натрия*. Колба накрывается часовым стеклом и выдерживается при умеренном кипении 5 *мин.* Горячий раствор с осадком переносят в воронку с пористым дном (см. работу [1]). Остаток на фильтре промывают 7-8 раз горячей водой. В фильтрате определяют содержание теллура.

2. Определение теллура теллурида золота (первая навеска). Остаток на фильтре обрабатывают 50 *мл* 10%-ного едкого натра с перекисью водорода (в соотношении 1:1) при постоянном перемешивании в течение одного часа при комнатной температуре. Раствор отфильтровывают, остаток промывают 5-6 раз водой, затем 5-6 раз 10%-ной соляной кислотой для растворения теллурида. В фильтрате определяют теллур*.

---

* Четырехпроцентный раствор дисульфида натрия готовят из раствора моносульфида той же концентрации с добавлением элементарной серы в количестве, соответствующем уравнению $Na_2S + S = Na_2S_2$. Раствор кипятят до полного растворения серы и горячим заливают навеску.

* Определение теллура ведут следующим образом. Раствор подкисляют HCl и кипятят до разрушения H_2O_2, далее осторожно выпаривают до объема 50 *мл*,

Bukeov University
Created by free version of 2PDF

3. Определение теллура теллурида свинца (первая навеска). Остаток на фильтре обрабатывают смесью 20%-ной соляной кислоты с перекисью водорода (50 *мл* 20%-ной НСЦ-20 *мл* 30%-ной H_2O_2) в течение 45 *мин* при перемешивании при комнатной температуре. Раствор отфильтровывают, остаток промывают 5-6 раз водой. В фильтрате определяют теллур.

4. Определение теллура теллурида серебра (первая навеска). Остаток обрабатывают 50 *мл* горячей соляной кислотой (2:1) с 2-3*мл* HNO_3, воронку помещают на водяную баню и выдерживают до полного разложения.

Раствор отфильтровывают, пористую пластинку промывают 5-6 раз горячей подкисленной водой. В фильтрате определяют теллур (табл. 4).

Таблица 4

Фазовый состав шлама на соединения теллура

Шлам	Навеска, г	Содержание теллура, %						
		$Te_{эл}$	Cu_2T	AuTe	PbTe	AAg_2	Подсчет по фазам	Общий Te из отдельной навески
Балхашский	1,0	0,15	-	-	-	0,35	0,50	0,45
Алтын-Топканский	1,0	0,20	-	0,18	-	0,70	1,08	1,10

5. *Определение суммы элементарного теллура и теллура теллурида золота (вторая навеска).* Сумма элементарного теллура и теллура теллурида золота определяется из отдельной навески по методике, описанной в работе [1].

Элементарный теллур определяют по разности: сумма (теллур плюс теллур теллурида золота) минус теллур теллурида золота. *Теллур теллурида меди* определяется по разности: сумма (теллур плюс теллур теллурида меди) минус теллур элементарный. По разработанной методике были проанализированы два сорта шламов.

Выводы

1. Разработана методика фазового анализа на соединения теллура для медеэлектролитных шламов.

2. Количественно определены соединения теллура в двух сортах промышленных медеэлектролитных шламов.

добавляют 30 *мл* HCl и осаждают селен солянокислым гидроксиламином. После отделения селена в фильтрате теллур осаждают двухлористым оловом.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

ЛИТЕРАТУРА

1. З.И. Громакова, Е.А. Букетов, М.Ж. Махметов, А.М. Дымов. К установлению форм теллура в медеэлектролитных шламах. ЖАХ, 1965, т. XX, № 12, С. 1364.

2. М.И. Ерденбаева, З.М. Усенова. Взаимодействие элементарного теллура и теллурида меди, свинца, серебра с различными растворителями. ЖАХ, 1964, т. XIX, № 8, С. 985.

3. Т.Н. Грейвер, В.М. Косовер, И.Г. Зайцева. Изучение процессов извлечения Se и Te из шламов сернокислого и целлюлозно-бумажного производства сульфидным методом. «Изв. Вузов. Цветная металлургия», 1967, № 1, С. 85.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

З. И. ГРОМАКОВА, Л. Г. ГОРОХОВА, Е. А. БУКЕТОВ

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕЛЛУРА С МЕТАБИСУЛЬФИТОМ НАТРИЯ

Колориметрические методы определения теллура по окраске коллоидных растворов требуют предварительного выделения селена [1-3]. В работе [4] в качестве восстановителя предложен метабисульфит натрия для объемного определения теллура из содовых и щелочных растворов в присутствии селена. Авторами показано, что метабисульфит количественно осаждает четырех- и шестивалентный теллур. Четырехвалентный селен в этих условиях восстанавливается, но остается в растворе в виде селеносульфата.

Нами этот восстановитель был использован для разработки колориметрического визуального метода определения теллура. Чувствительность разработанного метода – 0,05-0,1 *мг* в 50 *мл* раствора ($1{,}2 \cdot 10^{-5}$ *моль/г);* при более высоких содержаниях колориметрирование затрудняется из-за большой интенсивности окраски. Коллоидные растворы отличаются высокой стабильностью: при хранении в течение 6 месяцев растворы остаются без изменения. Колориметрирование ведется в присутствии селена. Предварительно метод проверялся на искусственных смесях, содержащих теллур и селен. Установлено, что отношение Te:Se не должно превышать 1:50, иначе раствор приобретает синий оттенок вместо фиолетового.

Светопоглощение при использовании синего светофильтра в интервале концентраций 0,05-0,10 *мг* в 50 *мл* подчиняется закону Ламберта-Бэра, при более высоких концентрациях (от 0,1 до 1 *мг)* светопоглощение этому закону не подчиняется. Та же картина наблюдается и при применении нефелометрического метода. Однако наилучшие результаты были получены при визуальном колориметрировании.

Приготовление стандартной шкалы эталонов

0,05*г* элементарного Te растворяют в 10 *мл* концентрированной HCl с 2-3*мл* HNO_3. Полученный раствор нейтрализуют NaOH и выпавшую двуокись теллура растворяют в избытке щелочи. Раствор переносят в мерную колбу на 1 *л* и доводят до метки 1%-ным раствором NaOH. Полученный раствор содержит 0,05 *мг в* 1 *мл.* Из него отбирают аликвоты с содержанием Te от 1 до 10 *мг* в стаканы на 100 *мл,* разбавляют водой до 50 *мл* и нагревают до 80-90°C. К нагретому раствору прибавляют 5 *мл* 0,5%-ной свежеприготовленной желатины и небольшими порциями – $Na_2S_2O_5$ (~4*г).*

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Смесь кипятят в течение 5-10 *мин* и для полного установления окраски оставляют на песчаной бане на 20 *мин.* Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 50 *мл* и доводят до метки.

Сравнительные результаты определения теллура

Шлам	Содержание теллура, %	
	шлам	щелочной раствор
Объемный (йодометрический)	1,00; 0,98	0,46; 0,45
Колориметрический (с двухлористым оловом)	1,00; 1,10	0,47; 0,48
Колориметрический (с метабисульфитом)	0,97; 0,98	0,45; 0,47

Определение теллура в содовых, щелочных и сульфидных промышленных растворах. Аликвоту анализируемого раствора разбавляют до 50 *мл* и получают коллоид. Полученные растворы сравнивают со шкалой эталонов.

Определение теллура в медеэлектролитном шламе. При определении теллура в шламе поступают следующим образом. Навеску шлама растворяют в HCl с 2-3 *мл* HNO_3, полученный раствор нейтрализуют NaOH, дают небольшой избыток и кипятят 5-10 *мин* (для растворения TeO_2), добавляют 1 *г* Na_2S и снова кипятят 10 *мин.* В осадок выпадает большая часть Se, Au, Ag и другие сульфиды тяжелых металлов, а теллур остается в растворе.

Раствор с осадком переносят в мерную колбу на 200 *мл.* После отстаивания раствора отбирают аликвотную часть и ведут определение, как описано выше. Результаты определения теллура разработанным методом в сравнении с другими даны в таблице.

Таким образом, на основе проведенных опытов разработан новый колориметрический метод определения теллура с использованием метабисульфита в присутствии селена. Чувствительность предлагаемого метода равна $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л.*

ЛИТЕРАТУРА

1. В.К. Земель. Колориметрическое определение селена и теллура в сульфидных рудах. «Зав. лабор.», 1936, г. 5, № 1.

2. Н.В. Маркова, Т.М. Шуваева, А.К. Полторыхина. Определение селена и теллура в рудах и сульфидных минералах. Бюлл. «Цветная металлургия», 1959, № 11.

3. С.Т. Волков. Колориметрическое определение селена и теллура в сульфидных рудах. «Зав. лабор.», 1936, т. 5, № 1.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

4. М. Махметов, А.Н. Полукаров. Ускоренный метод открытия и определения теллура в присутствии селена. Труды Химико-металлургического ин-та АН КазССР, т. III, 1967.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТОМ IX

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА И РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1969

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборник включены материалы по изучению взаимодействия селенистого, сернистого и серного ангидридов с окисью цинка, термической устойчивости селенитов магния, закиси и окиси железа, никеля, перрената цинка и гидроокиси меди, синтеза теллурата меди, перрената цинка и селеносульфата. Представлены результаты определения давления диссоциации и термодинамических функций для селенитов никеля и магния. Рассматриваются технологические и физико-химические особенности процесса обжига гранулированного молибденового концентрата в шахтной печи.

Подробно освещены вопросы растворимости, электропроводности, вязкости в тройных системах, содержащих карбонаты редких щелочных металлов, распределения ацетатов и карбонатов этих металлов между водой и спиртами, а также данные по изучению криоскопии и составов равновесных фаз рассматриваемых систем.

Приведены исследования по разработке новых методов анализа редких металлов в продуктах металлургического производства.

Сборник рассчитан на инженерно-технических и научных работников цветной металлургии.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Е. А. Букетов (ответственный редактор),
А. Н. Полукаров (ответственный секретарь),
М. И. Бакеев, В. П. Малышев, М. З. Угорец.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

О. И. СЕМИНА, М. З. УГОРЕЦ, Е. А. БУКЕТОВ

О СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ТЕЛЛУРА ОКИСЬЮ МЕДИ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Кинетика окисления теллура окисью меди в щелочных растворах в автоклаве (110-180°С) изучена нами ранее. Установлено, что суммарное уравнение имеет вид:

$$Te + 4CuO + 2NaOH \rightarrow Na_2TeO_3 + 2Cu_2O + H_2O. \quad (1)$$

Процесс характеризовался псевдонулевым порядком и высокой энергией активации (~15 *ккал/моль*). В настоящей работе приводятся результаты исследования этого процесса при температурах, 50-80°С.

Методика исследования. Суспензия порошков теллура и окиси меди приготовлялась в щелочном растворе в термостатированной (±0,1°С) полиэтиленовой ячейке емкостью 0,5 *л* и перемешивалась пропеллерной мешалкой. Опыты проводили в атмосфере очищенного азота. Растворы едкого натра готовили из реактива марки «х.ч.». Получение окиси меди и теллура описано в работах [1, 2]. Из начального объема раствора 200 *мл* при навесках теллура 0,2 *г* в течение 20 *мин* отбирали шесть проб по 5-6 *мл*. Теллур в фильтрате проб определяли фотоколориметрическим методом с хлористым оловом [3].

Изменяемыми параметрами были время (от 1 до 20 *мин*), интенсивность перемешивания (от 500 до 1420 *об/мин*), концентрация едкого натра (от 1 до 6*н*), температура (от 50 до 80°С), количество окиси меди (0,5, 1 и 1,5 *г*) и крупность порошка теллура (-0,05 *мм*, -0,063+0,050 *мм* и -0,10+0,063 *мм*). Твердые продукты реакции анализировали химическим фазовым и рентгенофазовым методами.

Результаты исследования и их обработка

Количество теллура, растворившегося к данному моменту с единицы поверхности, рассчитывали по формуле (2)

$$X = \sum_{1}^{n} \frac{\Delta C_{n-1}^{n} \cdot V_{n-1}}{S_{n-1} \cdot \frac{V_{n-1}}{V_0}} \cdot \frac{10^3}{127{,}61} = \sum_{1}^{n-1} \frac{\Delta C_{n-1}^{n} \cdot 200 \cdot 10^{-3}}{S_{n-1} \cdot 127{,}61} \frac{г \cdot атом}{м^2},$$

где ΔC_{n-1}^{n} - разность концентраций теллура;

X_n – количество теллура, перешедшего в раствор с $1 м^2$ поверхности теллура к n-му отбору пробы, *г-атом/м*^{2};

V_0 и V_n – объемы растворов, соответственно – начальный и по-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

сле отбора *(n -1)*-ой пробы, *мл;*

S_{n-1}–расчетная поверхность реагирующих частиц теллура, $м^2$.

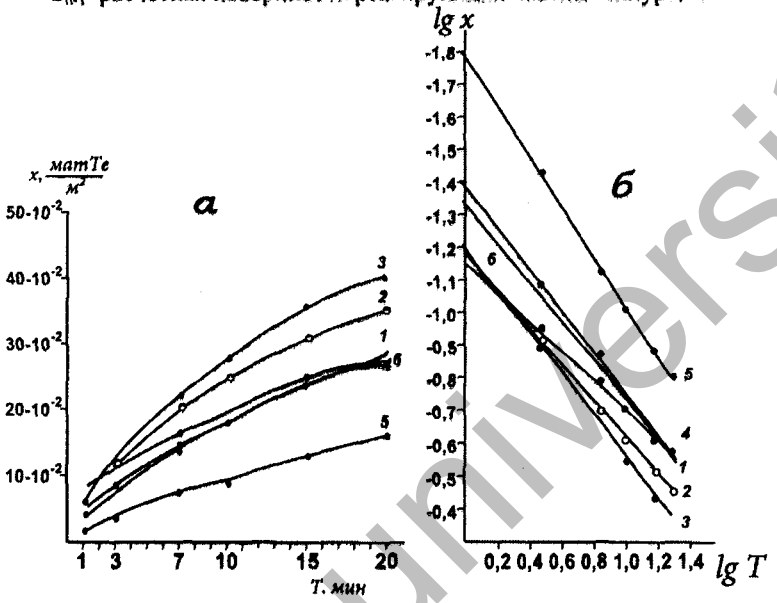


Рис. 1. Зависимость количества теллура, перешедшего в раствор с единицы поверхности навески, от времени. *Условия опытов: 1*– C_{NaOH}=3*н*, t = 60°C, 1150 *об/мин*, 0,5 *г* окиси меди (100%), 0,2 *г* теллура (-0,063+0,050 *мм); 2* – C_{NaOH} = 5*н*, t = 60°C, 1150 *об/мин*, 0,5 *г* окиси меди, 0,2 *г* теллура (-0,063+0,050 *мм); 3* – C_{NaOH}=3*н*, t = 80°C, 1150 *об/мин*, 0,5 *г* окиси меди, 0,2 *г* теллура (-0,063+0,050 *мм); 4*- C_{NaOH} =3 *н*, *t* – 60°C, *1150 об/мин*, 1,5 *г* окиси меди (300%), 0,2 *г* теллура (-0,063+ 0,050 *мм); 5* – C_{NaOH}=3*н*, t= 60°C, 1150 *об/мин*, 0,5 *г* окиси меди, 0,2 *г* теллура (-0,10+0,063 *мм); 6* – C_{NaOH} =3*н*, t=60°C, 500 *об/мин*, 0, 5*г* окиси меди, 0,2 *г* теллура (-0,063+0,050 *мм).*

Поверхность порошка теллура рассчитывали из представления о шарообразной форме частиц с учетом ее изменения при растворении теллура.

На рисунке 1 приведены зависимости перехода теллура в раствор с единицы поверхности от времени при шести характерных опытных режимах. Как видно из рисунка 1,а, скорость растворения с единицы реагирующей поверхности уменьшается во времени. Изменения концентраций теллурит-ионов и гидроксил-ионов в растворе невелики и вследствие этого не могут быть причиной уменьшения скорости. Наиболее

Created by free version of 2PDF
Buketov University

вероятной причиной может быть нарастающая роль скорости диффузии через слой твердых продуктов реакции. Такой модели процесса отвечает кинетическое уравнение [4, 5]

$$X = a\tau^n, \qquad (3)$$

где X – количество теллура, перешедшего в раствор с единицы поверхности;

τ - продолжительность процесса;

a и n – постоянные ($0 < n < 1$).

Соответствие полученных результатов выбранной модели процесса хорошо иллюстрирует рисунок 1, *б*. Действительно, зависимость

$$\lg x = \lg a + n \lg \tau \qquad (4)$$

выражается прямой линией, за исключением результатов проб, отобранных через минуту после начала опыта, что объясняется особенностью начального состояния поверхности частиц. Скорость процесса определяется уравнением

$$V = \frac{dx}{d\tau} = an\tau^{n-1} = K\tau^{n-1}, \qquad (5)$$

где К – константа скорости процесса.

Постоянную a – определяли по графическому значению $\lg x$ при $\tau = 1$*мин*, а n – по наклону логарифмической прямой (рис.1, *б*).

В таблице 1 приведены результаты обработки опытов при различной интенсивности перемешивания.

На рисунке 2 показана температурная зависимость константы растворения теллура, на рисунке 3 - зависимость константы скорости от концентрации едкого натра. В таблице 2 представлены результаты опытов при различной крупности порошка теллура и при различных количествах окиси меди-100, 200 и 300% от стехиометрически необходимого по реакции (1). Рентгенофазовый анализ твердых продуктов реакции проведен на дифрактометре УРС-50 ИМ на рентгеновской трубке с железным антикатодом. Анализировали остатки от опытов в 2 и 5*н* растворах едкого натра при 60°С. На рентгенограммах, помимо исходных компонентов, обнаружены риккардит Cu_7Te_5 и вейссит $Cu_{2-x}Te$ ($x = 0 \div 0{,}33$), а также закись меди – куприт Cu_2O. В остатках от опытов в 5*н* растворе едкого натра теллуриды меди обнаружены уже в пробах, взятых после 7 *мин* опыта. Были сняты рентгенограммы остатков после их обработки 5%-ной серной кислоты (для удаления окисных медных соединений). На этих рентгенограммах также обнаружены риккардит и вейссит.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Таблица 1

Кинетические параметры растворения теллура при различной интенсивности перемешивания. t = 60; 1150

	C_{NaOH} = 3 н				C_{NaOH} = 5 н			
	500 *об/мин*	840 *об/мин*	1150 *об/мин*	1420 *об/мин*	500 *об/мин*	840 *об/мин*	1150 *об/мин*	1420 *об/мин*
n	0,63	0,64	0,66	0,64	0,62	0,60	0,59	0,59
a, $\frac{г\cdot атом}{м^2\cdot мин}$	$4{,}365 \cdot 10^{-2}$	$3{,}802 \cdot 10^{-2}$	$3{,}980 \cdot 10^{-2}$	$3{,}802 \cdot 10^{-2}$	$4{,}898 \cdot 10^{-2}$	$6{,}310 \cdot 10^{-2}$	$6{,}457 \cdot 10^{-2}$	$5{,}623 \cdot 10^{-2}$
K, $\frac{г\cdot атом}{м^2\cdot сек}$	$4{,}60 \cdot 10^{-4}$	$4{,}05 \cdot 10^{-4}$	$4{,}364{,}05 \cdot 10^{-4}$	$4{,}05 \cdot 10^{-4}$	$5{,}05 \cdot 10^{-4}$	$6{,}31 \cdot 10^{-4}$	$6{,}35 \cdot 10^{-4}$	$5{,}53 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2

Кинетические параметры растворения теллура при различной крупности его порошков (0,5 *г* окиси меди – 0,063+0,050 *мм*) и различных количествах окиси меди (0,2 *г* теллура – 0,063+0,050 *мм)* C_{NaOH} = 3*н*; t = 60°C; 1150 *об/мин*;

	Крупность порошка теллура, *мм*			Количество окиси меди		
	- 0,05	– 0,063+0,050	- 0,10 + 0,063	0,5 *г* (100 %)	1,00 *г* (200 %)	1,5 *г* (300 %)
n	0,51	0,66	0,79	0,66	0,53	0,44
a, $\frac{г\cdot атом}{м^2\cdot мин}$	$7{,}943 \cdot 10^{-2}$	$3{,}981 \cdot 10^{-2}$	$1{,}585 \cdot 10^{-2}$	$3{,}981 \cdot 10^{-2}$	$5{,}433 \cdot 10^{-2}$	$7{,}413 \cdot 10^{-2}$
K, $\frac{г\cdot атом}{м^2\cdot сек}$	$6{,}75 \cdot 10^{-4}$	$4{.}36 \cdot 10^{-4}$	$2{,}09 \cdot 10^{-4}$	$4{,}36 \cdot 10^{-4}$	$4{,}80 \cdot 10^{-4}$	$5{,}44 \cdot 10^{-4}$

Buketov University
Created by free version of 2PDF

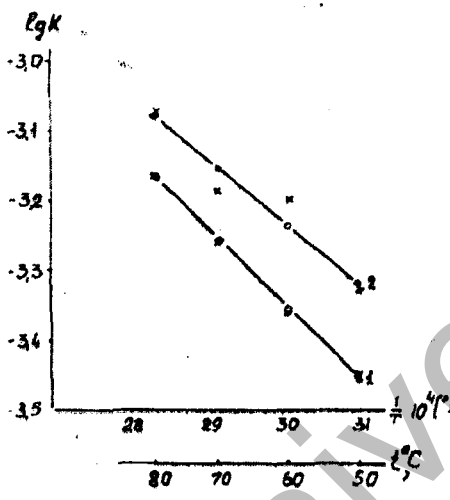


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости перехода теллура в раствор. *Условия опытов:* 1150 *об/мин*, 0,5 *г* окиси меди, 0,2 *г* теллура (—0,063+0,050 *мм*). *1* — C_{NaOH} = 3 *н.*; *2* — C_{NaOH} = 5*н.*; *x* — экспериментальные точки; *o* — рассчитанные по уравнению Аррениуса.

Химический фазовый анализ проводили на остатках от тех же опытов, что и рентгенофазовый анализ. Из отдельных навесок в 20 *мг* определяли медь общую и связанную в виде окиси меди (растворение в 5%-ной серной кислоте). Во всех анализах количество сернокислой меди меньше, чем общей, за счет теллуридов меди. Результаты химического фазового анализа представлены в таблице 3. Медь и теллур определяли йодометрическим методом [6].

Таблица 3

Результаты химического фазового анализа твердых остатков от опытов (приведены средние значения; навеска 20*мг*)

C_{NaOH} = 2*н*; t = 60°C				C_{NaOH} = 5*н*; t = 60°C			
Медь общ., *мг*	Теллур, *мг*	Медь в сернокислом фильтрате, *мг*	Теллур, *мг*	Медь общ., *мг*	Теллур, *мг*	Медь в сернокислом фильтрате, *мг*	Теллур, *мг*
15,33	5,02	12,06	5,04	14,98	4,45	13,71	6,40
Медь в теллуридах меди: 15,33 – 12,06 = 3,27*мг*				Медь в теллуридах меди: 14,97 – 13,71 = 1,27*мг*			

Buketov University
Created by free version of 2PDF

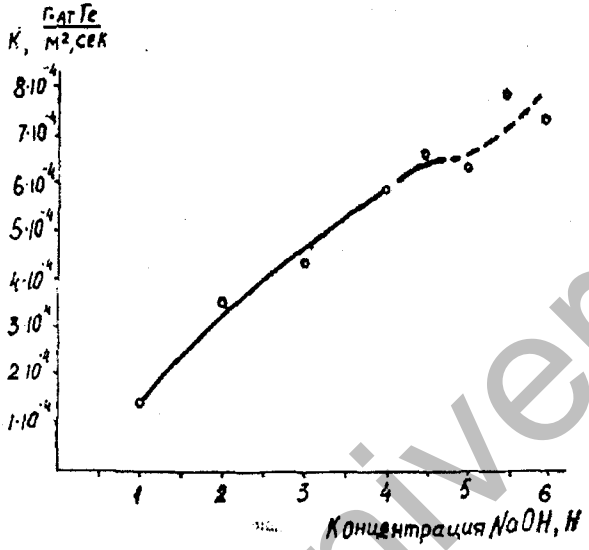


Рис. 3. Зависимость константы скорости перехода теллура в раствор от концентрации едкого натра. *Условия опытов:* t = 60°C; 1150 *об/мин;* 0,5*г* окиси меди, 0,2*г* теллура (-0,063+0,050 *мм).*

Обсуждение результатов

Влияние интенсивности перемешивания раствора. Значения константы скорости перехода теллура в раствор при различной интенсивности перемешивания (табл.1) в 3*н* растворе едкого натра отличаются на величину, соизмеримую с величиной разброса в параллельных опытах. Поэтому можно считать скорость процесса не зависящей от интенсивности перемешивания. В 5*н* растворе едкого натра при увеличении интенсивности перемешивания до 1420 *об/мин* константа скорости несколько уменьшается, что может быть следствием влияния вязкости раствора. Все дальнейшие опыты проводили при 1150 *об/мин.*

Влияние температуры. Температурная зависимость константы скорости реакции (рис. 2) в 3*н* растворе едкого натра хорошо выражается уравнением Аррениуса. В 5*н* растворе температурная зависимость может быть выражена уравнением Аррениуса лишь весьма приближенно. Величины энергии активации составляют 5,07 *ккал/моль* (для 3*н* раствора) и 4,14 *ккал/моль* (для 5*н* раствора). Низкие значения энергии активации свидетельствуют о том, что скорость процесса в целом контролируется одной из диффузионных стадий.

Created by free version of 2PDF
Bukeev University

Влияние концентрации едкого натра (рис. 3). Кинетика скорости приблизительно линейно возрастает с увеличением концентрации едкого натра до 4, 5*н*, при более высоких концентрациях рост константы скорости замедляется.

Возрастание константы скорости на участке до 4, 5*н* едкого натра можно объяснить зависимостью скорости диффузии от разности концентраций реагента в объеме и на поверхности реагирующего слоя. Скорость диффузии будет зависеть и от вязкости раствора. Увеличение динамической вязкости растворов едкого натра с возрастанием концентрации [7] может быть одной из причин сложного характера изменения константы скорости при концентрациях выше 4, 5*н*.

Общее кинетическое уравнение для процесса окисления теллура имеет вид

$$X=\frac{k}{n}\cdot\tau^{n}=0{,}473\cdot C_{OH^-}\cdot e^{\frac{-2553}{T}}\cdot\tau^{\frac{2}{3}}. \qquad (6)$$

Влияние количества окиси меди. Константа скорости реакции увеличивается (на 19%) при увеличении количества окиси меди со 100 и 300%, хотя концентрация меди в растворе (как в присутствии теллура, так и без него при аналогичных условиях) через 1 *мин* после начала опыта составляет $126\cdot10^{-5}$ *г·атом/л* и не меняется до конца опыта. По-видимому, общий процесс растворения теллура ускоряется избыточным количеством окиси меди вследствие твердофазной реакции между окисью меди и теллуром

$$2Te+2CuO+2NaOH\rightarrow Cu_2Te+Na_2TeO_3+H_2O. \qquad (7)$$

Теллуриды меди в присутствии окиси меди, активированной раствором едкого натра, могут окисляться до растворимых теллуритов

$$Cu_2Te+6CuO+2NaOH\rightarrow 4Cu_2O+Na_2TeO_3+H_2O. \qquad (8)$$

Эти реакции можно рассматривать как ступени реакции (1). Возможность их прохождения подтверждается присутствием теллуридов меди в продуктах реакции. Уменьшение величины *n* при избытке окиси меди и уменьшении крупности теллура свидетельствует об увеличении роли диффузии через твердые продукты реакции.

На основе изучения зависимости скорости окисления теллура окисью меди в щелочном растворе от продолжительности, концентрации едкого натра, температуры, интенсивности перемешивания, количества окиси меди и крупности порошка теллура и фазового состава твердых продуктов реакции установлено, что контролирующей стадией процесса является диффузия реагентов через слой продуктов реакции. Процесс протекает с образованием промежуточных теллуридов меди.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.А. Букетов, М.З. Угорец, Р. Алпысбаев. К вопросу об окислении селена и теллура в водной среде окисными соединениями меди. Сообщение III. «Изв. АН КазССР, сер. техн.», 1963, вып. 3. С. 34.

2. Х.И. Байкенов, Е.А. Букетов, М.З. Угорец. Изучение скорости окисления теллура и теллуридов меди и золота окисью меди в щелочном растворе. Сб. «Гетерогенные процессы в водных средах». Труды Химико-металлургического института АН КазССР, том. III. Алма-Ата, «Наука», 1967, С. 30.

3. А.С. Шахов. Фотоколориметрическое определение селена и теллура. «Заводская лаборатория», 1945, № 10, С. 893.

4. Д.А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М – Л., Изд-во АН СССР, 1947.

5. Л.А. Вулис. О горении зольного угля. «Ж. техн. физ.», 1940, т. X, вып. 23.

6. С.Ю. Файнберг, Н.А. Филиппова. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963, С. 138.

7. Справочник химика. М. – Л., «Химия», 1964, т. III, С. 718.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

Р. А. МУЛДАГАЛИЕВА, А. С. ПАШИНКИН,
Е. А. БУКЕТОВ, С. С. БАКЕЕВА

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СЕЛЕНИТОВ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И МАГНИЯ

Для лучшего понимания технологического процесса извлечения селена из селенсодержащих продуктов необходимо знание термической устойчивости соединений селена, в частности селенитов. Однако данные по термической устойчивости селенитов никеля, кобальта, магния малочисленны [1, 2]. Так, в работе [1] термогравиметрически установлено, что $CoSeO_3 \cdot 2H_2O$ обезвоживается в интервале температур 100-150°С, а выше 600°С начинается его разложение с образованием CoO. Селенит магния $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$ обезвоживается в интервале температур 100-250°С; начиная с 750°С происходит его разложение с образованием MgO. По данным работы [2], $CoSeO_3 \cdot 2H_2O$ обезвоживается при температуре 245°С. Образующийся после обезвоживания рентгенографически аморфный селенит кобальта при температуре 445°С переходит в кристаллическое состояние, что на термограмме выражается резким экзоэффектом. Соль самопроизвольно нагревается на 50-80°С выше температуры печного пространства. Разложение селенита кобальта происходит в интервале температур 605-690°С.

Таблица 1

Результаты химического анализа селенитов никеля, кобальта и магния

Вещество	Содержание Se^{4+}, %		Содержание иона металла, %	
	рассчитано	найдено	рассчитано	найдено
$NiSeO_3 \cdot 2H_2O$	35.62	35.55	26.47	25.93
$CoSeO_3 \cdot 2H_2O$	35.57	35.05	26.55	26.25
$MgSeO_3 \cdot 6H_2O$	30.45	30.27	9.37	9.35

В данной работе методами термографии, рентгенофазового и химического анализов изучено поведение $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$, $CoSeO_3 \cdot 2H_2O$, $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$ с температурой.

Исходные селениты были синтезированы по В.Г. Чухланцеву [3, 4]. Полученные осадки селенитов выдерживали в маточном растворе в течение 3 *час* при температуре кипения и далее были оставлены для кристаллизации в течение двух дней. После отделения от раствора осадки сушили при 40-50°С и подвергали химическому (табл. 1), рент-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

генофазовому, микрокристаллооптическому анализу.

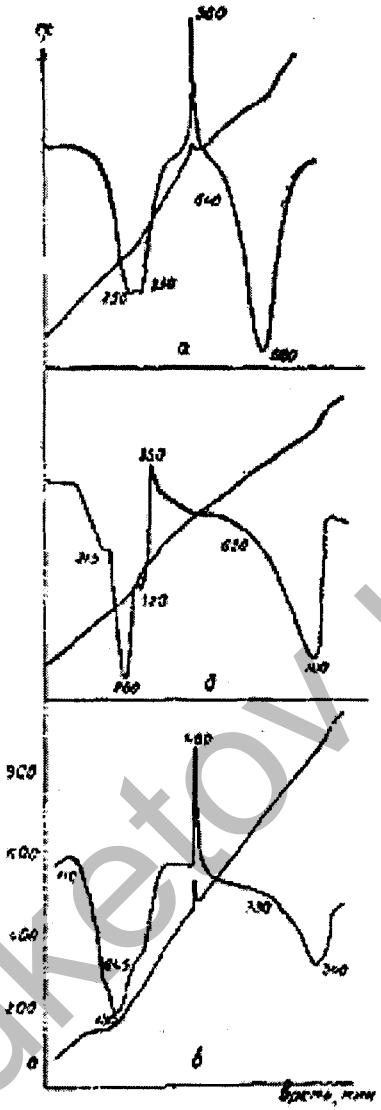


Рис 1. Термограмма разложения. *а* – $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$, *б* – $CoSeO_3 \cdot 2H_2O$, *в* – $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$.

Термическая стойкость кристаллического $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$

На кривой рисунка 1 наблюдается два эндотермических (250-330° и 640-680°С) и один экзотермический (560°С) эффекты.

I эффект – 250-330°С – соответствует обезвоживанию $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$, который превращается в аморфный продукт, не дающий рентгеновского спектра. Химический анализ (табл. 2) подтверждает состав безводного селенита никеля. Аналогичное явление наблюдается и при дегидратации, в частности, $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ [8, 9].

Рентгенограмма и микрофотографии исходных двухводных селенита никеля, кобальта и шестиводного селенита магния идентичны с литературными данными [5-7]. Кривые нагревания селенитов снимали на пирометре Курнакова ФРУ-64. Скорость подъема температуры составляла 10-12 *град/мин*. Температуру измеряли Pt- Pt/Rh термопарой с точностью ±5°С. Навески веществ (~ 1 *г)* помещались в фарфоровые тигли.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

II эффект - 560^{0}C - экзотермический, сопровождающийся образованием кристаллического продукта, что установлено рентгенографически (рис. 2). Состав последнего, по данным химического анализа (табл. 2), не изменился.

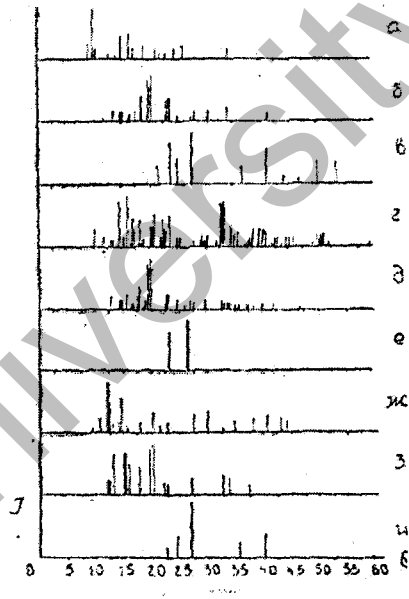


Рис. 2. Штрихрентгенограммы. *а* – исходный продукт ($NiSeO_3 \cdot 2H_2O$); *б* – $NiSeO_3$ после экзотермического эффекта, температура 560°C; *в* – остаток после прокаливания (NiO), температура 640-680°C; *г*– исходный продукт ($CoSeO_3 \cdot 2H_2O$); *д* – $CoSeO_3$ после экзотермического эффекта, температура 350°C; *е* – остаток после прокаливания CoO), температура 620-700°C; *ж* – исходный продукт ($MgSeO_3 \cdot 6H_2O$); *з*– $MgSeO_3$ после экзотермического эффекта, температура 460°C; *и* – остаток после прокаливания (MgO), температура 730- 840°C.

III эффект – 640-680°C - соответствует разложению селенита никеля. По данным химического и рентгенофазового анализов, конечным продуктом разложения является окись никеля, т. е. разложение селенита никеля идет по схеме

$$NiSeO_3 \rightarrow NiO + SeO_2.$$

Температура разложения $NiSeO_3$, по термографическим данным (640-680°C), не согласуется с данными давления диссоциации (803°C) [11], что объясняется, по-видимому, влиянием кинетических факторов [10].

Термическая стойкость $CoSeO_3 \cdot 2H_2O$

На кривой нагревания имеется ряд эффектов: 215-260°, 350°, 620-700°C (рис.1). При 215-260°C происходит обезвоживание дигидрата селенита кобальта. Продукт, образующийся после обезвоживания, представляет собой рентгенографически аморфное вещество, которое при дальнейшем нагревании переходит в кристаллическое состояние. Переход

Buketov University
Created by free version of 2PDF

аморфного вещества в кристаллическое сопровождается выделением значительного количества тепла, на термограмме виден экзотермический эффект при 350°С. Кристаллическая структура подтверждается рентгенофазовым анализом (рис. 2), постоянство состава – химическим (табл. 2).

Таблица 2

Данные химического анализа продуктов разложения селенитов никеля, кобальта, магния

Вещество	Температура, °С	Содержание селена, %	
		найдено	рассчитано
$NiSeO_3$	250 – 330	42,1	42,5
$NiSeO_3$	560	42,0	-
NiO	640 – 680	Следы	-
$CoSeO_3$	215 – 260	42,2	42,4
$CoSeO_3$	350	42,2	-
CoO	620 – 700	Следы	-
$MgSeO_3$	110 – 245	51,6	52,1
$MgSeO_3$	460	52,0	-
MgO	730 - 840	Следы	-

При 620-700°С происходит разложение селенита кобальта. Данные химического и рентгенофазового анализов конечных продуктов дают возможность установить следующую схему разложения селенита кобальта: $CoSeO_3 \rightarrow CoO + SeO_2$.

Температурный интервал разложения $CoSeO_3$, по нашим данным, совпадает с таковыми, найденными Н.М. Селивановой [2], но не согласуется с температурой разложения, найденной по данным давления диссоциации (805°С) [12], что объясняется, как это было указано выше, влиянием кинетических факторов на процесс разложения.

Термическая устойчивость $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$

В промежутке температур 110-245°С происходит ступенчатое обезвоживание соли. Продукт после обезвоживания имеет состав $MgSeO_3$ (табл. 2), По данным рентгенофазового анализа, безводный селенит магния – аморфное вещество. При температуре 460°С наблюдается переход аморфного $MgSeO_3$ в кристаллический.

Химическими анализами установлено (табл. 2), что экзотермический эффект при температуре 460°С не сопровождается изменением химического состава вещества. Разложение соли наступает в интервале температур 730-840°С. Исходя из данных химического и рентгенофазового анализов разложение селенита магния можно представить схемой

Created by free version of 2PDF
Buketov University

$$MgSeO_3 \rightarrow MgO + SeO_2.$$

По данным давления диссоциации, селенит никеля разлагается без плавления [11], а селенит кобальта и магния плавится соответственно при 659 и 788°С [11, 12], но теплота плавления их незначительна (~ 5 *ккал/моль)* и на термограмме эффект плавления перекрывается большим тепловым эффектом разложения.

Методом термографического, рентгенографического и химического анализов изучен процесс разложения селенитов никеля, кобальта и магния. Установлены температурные интервалы дегидратации, перехода аморфного вещества в кристаллическое состояние и разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rocchiccioli C. – «Ann. de Chimie», 1960, т. 5, вып. 9 - 10, С. 1027.

2. Н. М. Селиванова – Автореферат диссертации. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1962.

3. В. Г. Чухланцев Произведение растворимости селенитов некоторых металлов. «Ж. неорг. хим.», 1956, т. 1, вып. 10, С. 2300.

4. В.Г. Чухланцев, Г.П. Токашевский. Растворимость селенитов некоторых металлов. «Ж. анал. хим.», 1957, т. 12, вып. 3, С. 296.

5. 3. Л. Лещинская, Н. М. Селиванова Термодинамические свойства селенитов магния. «Ж. неорг. хим.», 1966, т. 11, вып. 2, С. 260.

6. Н. М. Селиванова, 3. Л. Лещинская., А.И. Майер, И.С. Стрельцов, Е. Ю. Музалев. Термодинамические свойства $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$. «Ж. физ. хим.», 1963, т. 37, вып. 7, С. 1563.

7. Н. М. Селиванова, 3.Л. Лещинская, А.И. Майер, Е.Ю. Музалев. Термодинамические свойства селенита кобальта ($CoSeO_3 \cdot 2H_2O$). «Изв. вузов. Химия и хим. технология», 1964, т. 7, вып. 2, С. 209.

8. А.И. Майер, К.К. Самплавская, Н.М. Селиванова. О термическом разложении селенитов меди. «Ж. прикл. хим.», 1963. Т. 36, вып. 8, С. 1659.

9. К.Г. Хомяков. Образование лабильных фаз при дегидратации кристаллогидратов. «Ж. физ. хим.», 1938, т. 11, вып. 6, С. 805.

10. Л.Г. Берг. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961, С. 96.

11. С.С. Бакеева, Е.А. Букетов, А.С. Пашинкин. О давлении диссоциации селенитов никеля и магния. Настоящий сборник, С. 16.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

С. С. БАКЕЕВА, Е. А. БУКЕТОВ, А. С. ПАШИНКИН

О ДАВЛЕНИИ ДИССОЦИАЦИИ СЕЛЕНИТОВ НИКЕЛЯ И МАГНИЯ

В связи с тем, что некоторые селениты являются промежуточными продуктами пирометаллургических процессов получения и очистки селена, знание давления их диссоциации необходимо для более ясного представления процессов образования и разложения селенитов в этих условиях. Однако до настоящего времени термодинамические свойства селенитов изучены недостаточно.

Так, Н. М. Селивановой с сотрудниками калориметрическим методом измерена стандартная теплота образования из простых веществ аморфных $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$ [1], $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$, $MgSeO_3$ (аморфн.) и $MgSeO_3$ (крист.) [2]. Впервые было обнаружено существование рентгенографических аморфных фаз для $MgSeO_3$ и $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$, измерена теплота перехода этих фаз в кристаллическое состояние [2,3]. З.Л. Лещинской [4] калориметрическим методом найдена стандартная теплота образования кристаллического $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$. В. Г. Чухланцевым [5] и совместно с Г. П. Томашевским [6] изучена растворимость селенита никеля и селенита магния в слабокислых водных растворах при 20°С, на основании которой рассчитано произведение растворимости

$$ПР NiSeO_3 \cdot 2H_2O = (1 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5} \quad \text{и}$$

$$ПР\, MgSeO_3 \cdot 6H_2O = 1{,}29 \cdot 10^{-5}$$

Е. А. Букетов [7], исходя из данных работ [5, 6], приближенно рассчитал стандартный изобарный потенциал селенита никеля и селенита магния. В настоящей работе приведены результаты измерения давления диссоциации безводных селенитов никеля и магния.

Экспериментальная часть

Селенит никеля нами был получен по В. Г. Чухланцеву и Г.П. Томашевскому [6]. Исходные реактивы марки «ч.д.а.». Полученный препарат был подвергнут химическому, термографическому и рентгенофазовому анализам. Химический анализ $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$ показал, что содержание в нем Se 35,60% против теоретического Se 35,62%.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

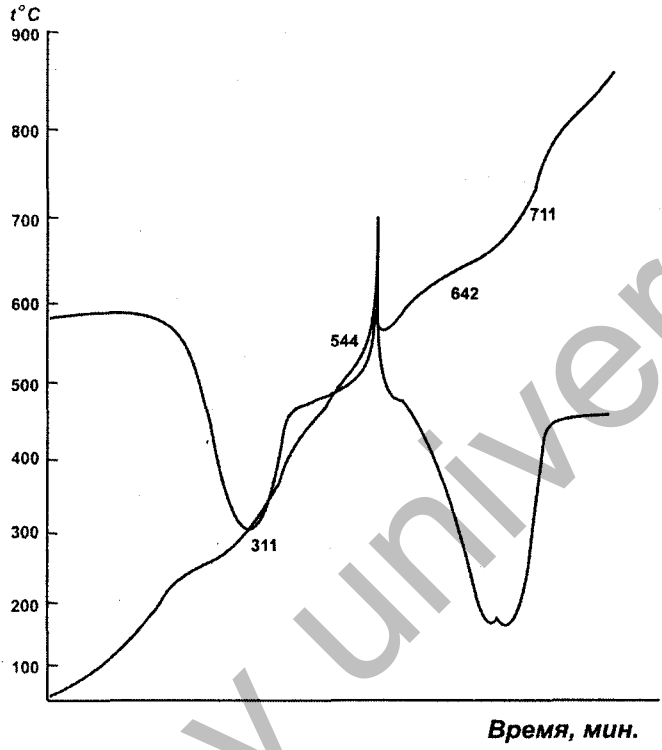


Рис. 1. Термограмма разложения селенита никеля.

Термический анализ селенита никеля проводился на пирометре Н.С. Курнакова ФПК-59 с платина-платинородиевыми термопарами. Точность измерения ±5°С. Навеска вещества – 1 *г*. В качестве эталонного вещества использовалась свежепрокаленная окись алюминия. Скорость нагрева 10-12 *град/мин*. Термографически установлено (рис. 1), что при температуре 311±5°С происходит дегидратация селенита никеля, при температуре 544±5°С наблюдается экзотермический эффект перехода рентгенографически аморфного селенита никеля в кристаллический. Разложение селенита никеля, по нашим термографическим данным, начинается при температуре 642°С и заканчивается при 711±5°С.

Рентгенографически и кристаллооптически нами установлено, что разложение селенита никеля идет по реакции:

Buketov university
Created by free version of 2PDF

$$NiSeO_{3\ т} \rightarrow NiO_T + SeO_{2\ газ}\ .$$

Селенит магния был получен по Б. Г. Чухланцеву [5], исходные препараты марки «ч.д.а.». Полученный селенит подвергался химическому, термографическому, рентгенофазовому анализам.

Данные химического анализа $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$:

Вычислено, %: Mg 9,37 Se 30,45.

Найдено, % : Mg 9,35 Se 30,27.

Рентгенограмма и микрофотография $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$ идентичны рентгенограмме и микрофотографии, приведенным в работе [2].

Согласно нашим термографическим данным, $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$ обезвоживается при температуре 250±5°С (см. рис.2). После обезвоживания $MgSeO_3$ переходит в рентгенографически аморфное состояние. При температуре 470±5°С наблюдается резкий экзотермический эффект, характеризующийся переходом рентгенографически аморфного $MgSeO_3$ в кристаллическую модификацию. При температуре 785±5°С селенит магния начинает разлагаться, при этом наблюдается интенсивное выделение двуокиси селена. Разложение селенита магния идет по реакции

$$MgSeO_{3\ т} \rightarrow MgO_T + SeO_{2\ газ}\ .$$

Давление диссоциации безводных селенитов было измерено методом «точки росы» в интервале температур 544-714°С для селенита никеля и 648-902°С – для селенита магния на установке, описанной в работе [8]. Безводный селенит никеля был получен обезвоживанием дигидрата селенита никеля при температуре 320-330°С до постоянного веса, безводный селенит магния – прокаливанием шестиводного селенита магния при температуре 300°С до постоянного веса.

Результаты измерения давления диссоциации селенитов помещены в таблицах 1 и 2. По полученным данным рассчитаны уравнения зависимости давления диссоциации селенитов от температуры и термодинамические функции этого процесса (см. табл. 3). Опытами установлено, что селенит никеля не плавится.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

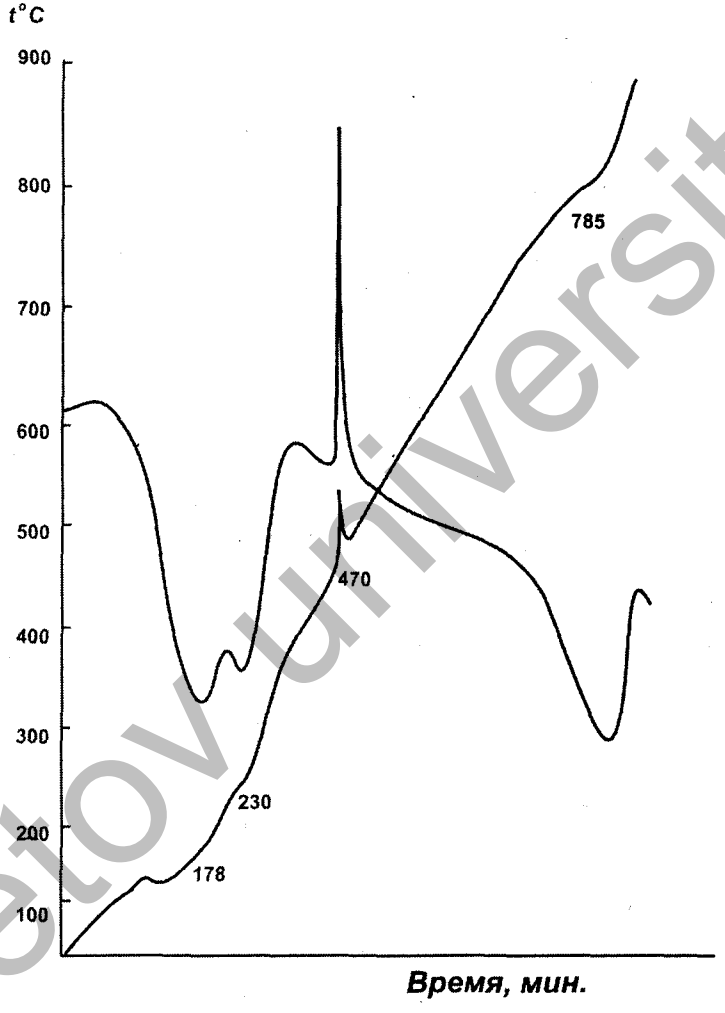


Рис. 2. Термограмма разложения селенита магния.

Для селенита магния совместным решением уравнений прямых зависимости lgP = f(1/T) для твердого и расплавленного $MgSeO_3$ найдена температура плавления соли, равная 788°С. По уравнению зависимости lgP = f(1/T) для расплавленного селенита магния была вычислена температура его полного разложения при атмосферном давлении (1000°С).

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Таблица 1

Давление пара SeO_2 над $NiSeO_3$

Температура опыта, °С	$\frac{1}{T}\cdot 10^4$	P, мм рт. ст.	lg P, мм рт. ст.
544	12,24	2,512	0,400
550	12,5	3,062	0,486
552	12,12	3,214	0,507
560	12,00	3,899	0,591
564	11,94	4,721	0,674
566	11,91	4,721	0,674
573	11,83	5,896	0,755
576	11,77	6,237	0,795
576	11,77	6,531	0,815
586	11,64	8,185	0,913
596	11,50	10,690	1,029
600	11,45	11,670	1,067
612	11,29	14,440	1,216
620	11,19	19,410	1,288
624	11,14	21,130	1,325
636	11,00	28,050	1,448
644	10,90	34,280	1,535
648	10,85	37,070	1,569
662	10,69	50,120	1,700
666	10,64	58,610	1,768
674	10,55	63,240	1,801
676	10,53	68,080	1,833
686	10,42	84,720	1,928
690	10,38	97,720	1,990
704	10,23	120,800	2,082
714	10,13	159,200	2,202

Таблица 2

Давление пара SeO_2 над $MgSeO_3$

Температура опыта, °С	$\frac{1}{T}\cdot 10^4$	P, мм рт. ст.	lg P, мм рт. ст.
648	10,85	1,163	0,0656
657	10,75	1,592	0,2020
664	10,67	1,858	0,2689
674	10,55	2,512	0,4002
678	10,51	2,640	0,4217
686	10,42	3,175	0,5071
690	10,38	3,542	0,5492
698	10,29	4,290	0,6325
710	10,17	5,689	0,7550
716	10,11	6,836	0,8348
730	9,97	8,960	0,9523
742	9,85	11,670	1,0671
752	9,75	15,090	1,1786
765	9,63	19,440	1,2886
784	9,46	28,050	1,4480
794	9,37	34,260	1,5347
806	9,27	43,280	1,6363
820	9,15	54,420	1,7357
842	8,96	78,790	1,8965
856	8,85	97,720	1,9900
880	8,67	148,600	2,1721
882	8,66	148,600	2,1721
902	8,51	204,200	2,3100

Оценив ΔC_p реакций диссоциации в 3 *кал/моль·град,* термодинамические функции процесса диссоциации селенитов (ΔH_T, ΔS_T) привели к стандартным условиям.

Стандартная теплота образования селенитов рассчитана по формуле:

$$\Delta H^0_{298MeSeO_3} = \Delta H^0_{MeO_T} + \Delta H^0_{SeO_{2T}} + \Delta H_{субл.SeO_2} + \int_{Tcp}^{298} \Delta C_p dT - \Delta H_{T.дисс.MeSeO_3}.$$

Created by free version of 2PDF

Стандартная энтропия рассчитана по уравнению

$$\Delta S^0_{298MeSeO_3} = S^0_{MeO_T} + S^0_{SeO_{2T}} + \Delta S_{субл SeO_2} + \int_{Tср}^{298} \frac{\Delta Cp}{T} dT - \Delta S_{T.диссMeSeO_3}$$

Для расчета стандартных термодинамических функций селенитов нами были использованы значения теплот образования и энтропии элементов и окислов (табл. 4).

Таблица 3

Уравнения зависимости давления диссоциации селенитов от температуры и термодинамические функции этого процесса

Реакция	Коэффициенты уравнения $\lg P = -A/T + B$		Средний температурный интервал измерений	ΔH_T дисс. *ккал/моль*	ΔS_T дисс. *э.е.*	ΔH плавл. *ккал/моль*
	A	*B*				
$NiSeO_3 \rightarrow SeO_{2\,газ} + NiO_T$	8431	10,71	902	38,5	35,8	-
$MgSeO_3 \rightarrow SeO_{2\,газ} + MgO_T$	9887	10,81	979	45,2	36,3	5,0
$MgSeO_{3ж} \rightarrow SeO_{2\,газ} + MgO_T$	8804	9,79	1127	40,2	31,6	

Таблица 4

Стандартные термодинамические функции

Вещество	S^0_{298}, *э.е.*	литература	ΔH^0_{298} дисс. *ккал/моль*	литература	$\Delta H_{субл.}$ *ккал/моль*	$\Delta S_{субл.}$ *э.е*	литература
Ni	7,12	[9]	-	-	-	-	-
Se	10,14	[10]	-	-	-	-	-
O_{2T}	49,01	[9]	-	-	-	-	-
NiO	9,22	[11]	-58,0	[12]	-	-	-
SeO_2	13,6	[13]	-53,95	[14]	22,58	35,9	[15]
MgO	6,4	[11]	-143,84	[11]	-	-	-

Найденные стандартные термодинамические функции селенитов помещены в таблицах 5 и 6. В них также приведены термодинамиче-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

ские функции, рассчитанные различными эмпирическими методами оценки и сопоставленные со значениями термодинамических функций, приведенными в работе [2].

Таблица 5

Стандартные термодинамические функции селенита никеля

Термодинамическая функция	По нашим данным	По Латимеру [16]	По Букетову [17]	По сравнительному методу Карапетьянца [16]	По методу двойного сравнения Киреева [16]
$\Delta H^0_{298\ обр.}$, *ккал/моль*	-126,1	-	-	-128,0	-128,0
$S^o_{298\ обр.}$, *э.е*	26,2	26,9	-	-	-
$\Delta Z^0_{298\ обр.}$, *ккал/моль*	-106,9	-	-107,2	-	-
S^o_{298}, *э.е*	-64,52	-	-	-	-

Таблица 6

Стандартные термодинамические функции селенита магния

Термодинамическая функция	По нашим данным	По данным работы [2]	По данным работы [7]	По данным работы [16]
$\Delta H^0_{298\ обр.}$, *ккал/моль*	-218,4	-214,8	-	-220,6
$S^o_{298\ обр.}$, *э.е*	22,6	23,7*	-	19,2
$\Delta Z^0_{298\ обр.}$, *ккал/моль*	-197,8	-197,7 (4)	-205,09	-199,0

*S°_{298} (безводный $MgSeO_3$) рассчитана из S°_{298} кристаллогидрата с вычетом $nS^\circ_{298}H_2O$ [17].

Выводы

1. Измерено методом «точки росы» давление диссоциации селенита никеля в интервале температур 544-714°С, селенита магния – в интервале 648-902°С.

2. По экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции селенита магния и впервые – селенита никеля.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.М. Селиванова, З.Л. Лещинская, А.И. Майер, И.С. Стрельцов, Е.Ю. Музалев. Термодинамические свойства $MgSeO_3 \cdot 2H_2O$. «Ж. физ. хим.», 1963, т. 37, вып. 7.

2. З.Л. Лещинская, Н.М. Селиванова. Термодинамические свойства селенитов магния. «Ж. неорг. хим.», 1966, т. 11, вып. 2.

3. Н.М. Селиванова, З.Л. Лещинская. О теплоте перехода неравновесной (аморфной) формы никеля в равновесную. «Ж. неорг.хим», т. 9, вып. 2.

4. З.Л. Лещинская. Термодинамические свойства малорастворимых селенитов. Автореферат диссертации. М., Химико-технол. ин-т, 1965.

5. В.Г. Чухланцев. Произведение растворимости селенитов некоторых металлов. «Ж. неорг. хим.», 1965, т. 1, вып. 10.

6. В.Г. Чухланцев, Г.П. Томашевский. Растворимость селенитов некоторых металлов. «Ж. анал. хим.», 1957, т. 12, вып. 3.

7. Е.А. Букетов. О стандартных изобарных потенциалах образования селенитов. «Вестник АН КазССР», 1965, № 8, С. 93.

8. С.С. Бакеева, Е.А. Букетов, М.И. Бакеев. Об упругости диссоциации селенита цинка. Труды ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, вып. 11, 1964, С. 163.

9. К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металлургии», 1965, С. 140, С. 147.

10. Stu11 D.R. and Sinke G.C. Thermodynamic Properties of the Elements. «Amer. Chem. Soc». Washington, 1956.

11. Rossini F.D. and all. Selected values of Chemical thermodynamic. properties (Circular of National Bureau of Standards 500), 1952.

12. Я.И. Герасимов, А.Н. Крестовников, А.С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии. М., «Металлургия», 1966, т. 4, С. 246.

13. М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Труды Моск. химико-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 34, 1961, С.86.

14. С.Н. Гаджиев. Об энтальпии образования диоксида селена. «Ж. физ. хим.», 1966, вып. 1, С. 241.

15. Е.В. Маргулис, Л.С. Гецкян, И.С. Мильская. О давлении пара двуокиси селена. «Ж. неорг. хим.», 1962, т. 7, вып. 8, С. 729.

16. С.С. Бакеева, Е.А. Букетов, А.С. Пашинкин. О термодинамических свойствах селенитов. Труды химико-металлургич. ин-та АН КазССР, т. 4, 1967, С.3.

17. В.А. Киреев. Об условиях применимости аддитивных схем для расчета энтропии неорганических соединений. «Ж. физ. хим», 1948, 22, вып. 7, С. 847.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

А. А. КОЖАКОВА, В. П. МАЛЫШЕВ, Е. А. БУКЕТОВ,
А. К. ШОКАНОВ

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТИОСЕЛЕНАТА НАТРИЯ

Ранее нами [1] был синтезирован тиоселенат натрия кипячением щелочного раствора селенита натрия с элементарной серой

$$Na_2SeO_3 + S \rightarrow Na_2SSeO_3. \quad (1)$$

Были сняты ИК-спектры полученного соединения. Анализ инфракрасных спектров тиоселената натрия показал, что они имеют много общего со спектром тиосульфата натрия. Однако в спектре тиоселената натрия отсутствовали полосы поглощения в области частот 1100-1300 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний – SO_2 –, в то же время наблюдалась полоса поглощения с частотой 852 $см^{-1}$, которая была отнесена к кратной связи селена с кислородом. Именно это, а также качественные химические анализы, дали основание полагать, что характер связи селена с кислородом в тиоселенате такой же, как связь серы с кислородом в тиосульфате. Данные по ИК-спектрам Na_2SSeO_3 и $Na_2S_2O_3$ подтверждают вывод о том, что указанные соединения имеют тионовую структуру. По вопросу синтеза тиоселената в литературе имеются разногласия. Одни авторы [2, 3] отмечали невозможность получения его по указанной выше реакции, так как при этом был получен *селеносульфат. Другими же авторами* [1, 4] *тиоселенат был получен* как промежуточный продукт, который со временем количественно переходит в селеносульфат.

Настоящая работа представляет собой попытку выяснения механизма образования тиоселената натрия. При этом мы основывались на том, что последний был получен аналогично тиосульфату по известной методике.

М.Б. Нейманом [5] при выяснении природы центрального (положительно шестивалентного) атома серы тиосульфата, полученного по реакции

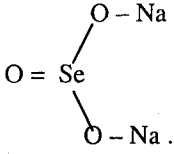
$$4SO_2 + 2H_2S + 6NaOH = 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O. \quad (2)$$

с помощью радиосеры, было доказано, что центральный атом серы происходит только из SO_2. В соответствии с этим селен в тиоселенате должен также занимать центральное место, т. е. быть положительно шестивалентным. Следовательно, при взаимодействии с элементарной серой селен селенита натрия должен окисляться.

Рассмотрим характер связи селена в селените натрия. Структур-

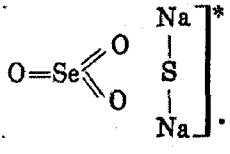
Created by free version of 2PDF
Buketov University

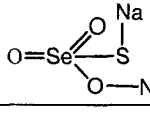
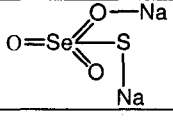
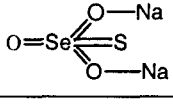
ная формула селенита натрия может быть представлена следующим образом:



Четырехвалентный селен в селените натрия связан прочной ковалентной связью с тремя атомами кислорода. Причем с двумя из них он связан одинарными связями, а с третьим – двойной. Силовые константы связи Se═O и Se—ONa соответственно равны 6,0 и 4,2. Поэтому элементарная сера непосредственно сразу окислить селен не может. Она может восстановиться за счет отрыва электронов от менее электроотрицательного атома кислорода. Из трех атомов кислорода меньшей электроотрицательностью обладают два атома, связанных с селеном одинарными связями, так как связь O—Na в селените натрия является самой слабой (ионной).

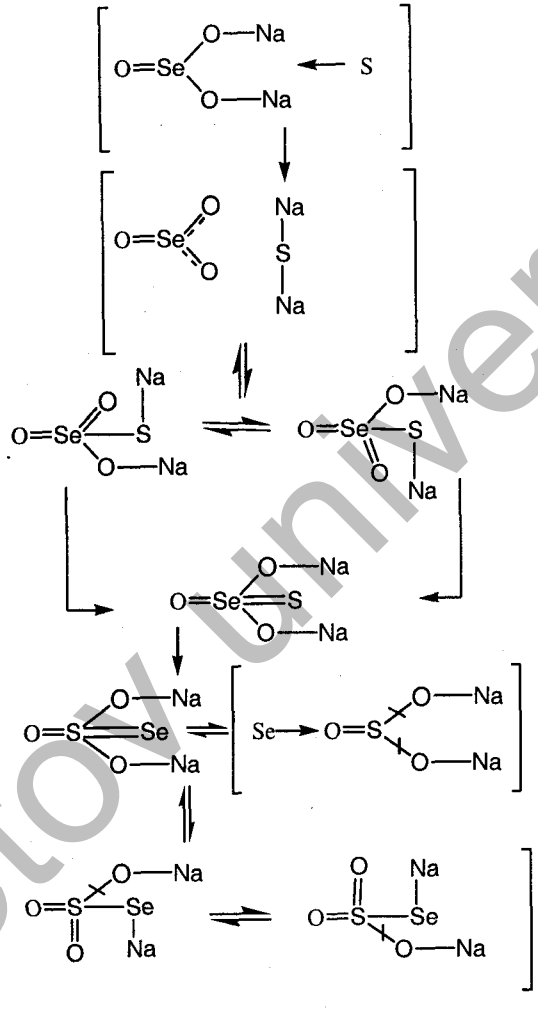
Отрывая по одному слабосвязанному с этими атомами кислорода электрону, сера восстанавливается до отрицательно двухвалентного состояния. Ионы же натрия в силу электростатического притяжения примыкают к отрицательно заряженной сере и, образуя с ней сульфид натрия, удерживают ее от сближения с селеном. В то же время у атомов кислородов повышается электроотрицательность, в силу чего они сразу же отнимают по электрону от селена, связываясь с последним кратными связями и окисляя его до шестивалентного состояния с образованием трехокиси селена. Таким образом, получается два близко расположенных нейтральных комплекса.



I	II	III
		

Buketov University

Created by free version of 2PDF



Buketov University

Created by free version of 2PDF

В результате различных комбинаций неустойчивой трехокиси селена и сульфида натрия образуются три структурные модификации тиоселената натрия, две из которых представляют устойчивую форму, где сера все еще связана с ионами натрия, препятствующими его сближению с селеном, а третья является неустойчивой формой, так как сера связана с селеном кратной связью. Все три модификации тиоселената резонируют и, вследствие этого, устойчивые формы его переходят в неустойчивую.

Неустойчивость третьей формы объясняется, по-видимому, тем, что селен в селентриоксиде обладает сильными окислительными свойствами: при сближении селена и серы молекулы селена сразу же разрушаются с образованием селеносульфата или элементарного селена.

Селеносульфат также представляется в виде трех резонирующих изомеров. О возможности существования двух форм селеносульфата высказано предположение и в работе [6]. На схеме показаны возможные комбинации трехокиси селена и сульфида натрия с конечным образованием селеносульфата. Продолжительность существования тиоселената натрия определяется вероятностью образования его третьей неустойчивой формы. При повышении температуры такая возможность увеличивается вследствие повышения амплитуды колебания ионов серы и селена. Повышение щелочности, наоборот, увеличивает продолжительность существования тиоселената натрия, так как увеличение концентрации ионов натрия удерживает ионы серы от сближения с селеном и уменьшает вероятность образования неустойчивой модификации тиоселената. Эти следствия из предложенного механизма взаимодействия селенита натрия с серой полностью соответствуют всем известным экспериментальным данным по образованию и устойчивости тиоселената. Так, при автоклавном взаимодействии селенита натрия и серы тиоселенат в продуктах совершенно не обнаруживается. Неустойчивость же тиоселената в расчете при любых, самых благоприятных условиях трудно объяснить иначе, чем существованием неравноценных по устойчивости форм, из которых устойчивые формы со временем, определяемым статистическими закономерностями, необратимо переходят в неустойчивую форму.

Для доказательства предложенного механизма необходимо снять ИК-спектры растворов, где образуется тиоселенат, и выявить в них линии, характерные для трехокиси селена и кратной связи S=Se.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Выводы

1. Предполагается, что окисление четырехвалентного селена элементарной серой идет с участием атомов кислорода, связанных с селеном одинарными связями.

2. Малая устойчивость тиоселената натрия в растворах объясняется существованием молекулы тиоселената в виде резонирующих изомеров, два из которых являются устойчивыми, а третий – неустойчивым, необратимо переходящим в селеносульфат натрия.

3. Межатомные расстояния сера-селен определяют различную устойчивость трех модификаций тиоселената, а также влияние на нее температуры и щелочности раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Кожакова, Е.А. Букетов, М.И. Бакеев, А.К. Шоканов. Синтез тиоселената натрия. «Ж. неорг. хим.», 1966, т. XI, С. 8.

2. Milibauer J. – «Photogr. Korrespondenz», 1929, 65, С. 11, 12.

3. И.В. Яницкий. Дискуссия по поводу статьи О.М. Барама и М.П. Солдатова. «Ж. неорг. хим.», 1960, 5, С. 509.

4. О.М. Барам, М.П. Солдатов. Изучение промежуточных соединений в ряду $Na_2S_2O_3$-Na_2SeO_3. «Ж. неорг. хим.», 1957, 2, С. 1289.

5. М.В. Нейман, Е.С. Торсуева, А.И. Федосеева, П.С. Шантарович. Исследование реакций образования тиосульфата из SO_3 и H_2S при помощи радиосеры. «Докл. АН СССР», 1952, т. XXXVI, № 2, С. 317.

6. В.В. Малахов. Некоторые вопросы аналитической химии селена (полярография селеносульфата, определение форм соединений). Автореферат диссертации. Алма-Ата, 1963.

7. Л. Полинг. Общая химия. М., 1964, С. 189.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

М. МАХМЕТОВ, А. Н. ПОЛУКАРОВ, Е. А. БУКЕТОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКИСИ ЦИНКА С СЕРНИСТЫМ И СЕРНЫМ АНГИДРИДАМИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Гранулированная окись цинка – хороший адсорбент газообразной двуокиси селена. Предлагалось улавливать ее из промышленных газов. Однако в газах от окислительного обжига сульфидных материалов главным компонентом является сернистый ангидрид; в них, как правило, содержится и некоторое количество трехокиси серы. Поэтому целесообразнее изучать взаимодействие сернистого и серного ангидридов с окисью цинка.

Известно [1], что 100%-ный сернистый газ не взаимодействует с окисью цинка в интервале 20-1200°С.

С. И. Вольфкович доказал, что процесс сульфатизации при окислительном обжиге сульфидных цинковых концентратов идет не через промежуточное образование сульфита цинка, а через окисление сернистого газа в серный ангидрид [2].

Сернистый газ в окислительной атмосфере обжиговой печи и в присутствии окислов железа (катализаторов реакции) переходит в серный ангидрид в интервале температур 400-700°С [3]. Однако нам не встретились сведения о взаимодействии сернистого газа с кислородом воздуха в присутствии одной окиси цинка.

Для сравнительной термодинамической оценки вероятности взаимодействия сернистого и серного ангидридов с окисью цинка произведен приближенный расчет изобарно-изотермического потенциала реакций (табл. 1). Значения стандартных термодинамических величин для сульфита цинка найдены по эмпирическим формулам [4].

Таблица 1

Результаты расчета изобарно-изотермического потенциала

Реакция	$-\Delta Z^0_T$, *ккал/моль*								
	Температура, °С								
	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$ZnO + SO_2 \rightarrow ZnSO_3$	4,1	- 0,3	- 4,5	- 8,6	- 13,23	- 16,6	- 22,0	- 26,38	- 31,76
$ZnO + SO_2 + ½O_3 \rightarrow ZnSO_4$	49,6	43,2	36,8	30,4	24,09	17,72	12,64	4,97	- 0,39
$ZnO + SO_3 \rightarrow ZnSO_4$	39,2	35,56	32,94	28,32	24,7	21,08	17,56	14,84	10,22

Bukeov University

Created by free version of 2PDF

Из результатов расчета следует, что наименьшую вероятность взаимодействия следует ожидать для реакции с участием окиси цинка и сернистого ангидрида. Протекание реакции взаимодействия окиси цинка с серным ангидридом или сернистым в смеси с кислородом воздуха в указанном интервале температур вполне возможно. Однако энергия активации реакции окисления сернистого ангидрида в серный очень велика (75 *ккал/моль)* и потому без катализатора эта реакция (гомогенное окисление) наблюдается лишь при температуре выше 700°С [5, 10]. Схема установки, на которой проводились все опыты, изображена на рисунке 1.

Гранулы окиси цинка получали в чашевом грануляторе из чистой порошкообразной окиси цинка путем увлажнения ее дистиллированной водой. После рассеивания на определенные классы гранулы сушили при 100-105°С.

Методика проведения опытов и контроль за результатами были приняты следующие: в верхнюю часть трубки на пористое дно засыпали сухие гранулы окиси цинка. Обогрев нижней и верхней частей реакционной трубки был независимый; заданная температура в зоне расположения гранул и в нижней части трубки поддерживалась электронными потенциометрами. Гранулы окиси цинка помещали в холодную печь. После достижения заданной температуры в зоне гранул в реакционную трубку подавался с определенной скоростью сернистый или серный ангидрид в смеси с воздухом и с этого момента отсчитывалась продолжительность опыта. Гранулы окиси цинка взвешивали до опыта и после опыта. Процент адсорбции подсчитывали по количеству сернистого или серного ангидрида, пропущенного через гранулы, и по количеству его в гранулах, определяемому химическим анализом.

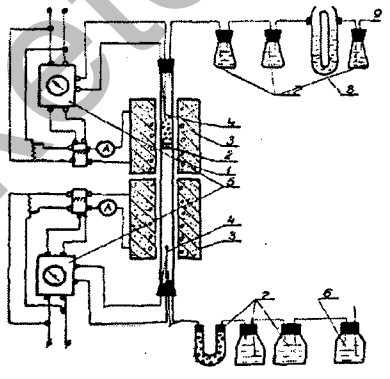


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – реактор; 2 – решетка; 3 – печь; 4 – термопары; 5 – электронный потенциометр; 6 – сосуд для получения сернистого и серного ангидридов; 7 – промывные и поглотительные склянки; 8 – реометр; 9 – к вакуум-насосу.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Сернистый газ получали действием раствора серной кислоты на сульфит натрия и после сушки с помощью серной кислоты и хлористого кальция добавляли к воздуху. Заданную концентрацию трехокиси серы в газе создавали испарением высокопроцентного олеума (65% свободной трехокиси серы) в токе осушенного воздуха. В специальных опытах воздух увлажняли в термостатированной склянке с водой.

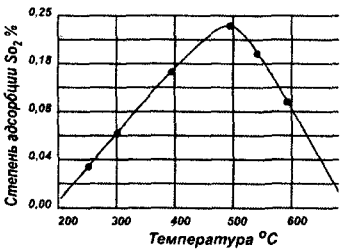


Рис. 2. Влияние температуры на адсорбцию сернистого ангидрида окисью цинка (вес гранул 26,5*г*, высота насадки 100*мм*, скорость воздуха 0,1*м/сек*, пропущено SO_2 22,5*г*, продолжительность опыта 60*мин*.)

Для опытов использовали гранулы класса +2,0-2,5 *мм* и реакционную трубку диаметром 16 *мм*. Анализ гранул после опытов на сульфатную и сульфитную серу проводили по общепринятым методикам.

Опыты по влиянию температуры на адсорбцию сернистого ангидрида окисью цинка показали (рис. 2), что сернистый газ в смеси с воздухом взаимодействует с окисью цинка наиболее эффективно при температуре 500°С.

Количество образующегося сульфата цинка при данной температуре растет с повышением концентрации сернистого газа и продолжительности опыта (табл. 2).

Таблица 2

Влияние концентрации и продолжительности опыта на адсорбцию сернистого ангидрида окисью цинка (вес гранул 26,50 *г*; высота насадки 100 *мм*; скорость воздуха 0,1 *м/сек* или 1,5 *л/мин*, t = 500°С)

Концентрация SO_2 в газе, *об. %*	Продолжительность опыта, *мин*	Количество SO_2		
		пропущено		уловлено
		г	*мг*	%
8,7	60	22,5	33,1	0,147
4,35	60	11,25	16,2	0,144
2,2	60	5,65	8,2	0,145
4,35	120	22,5	31,8	0,141

Анализом установлено, что во всех опытах после взаимодействия

Buketov University
Created by free version of 2PDF

сернистого газа с окисью цинка гранулы не содержали сульфитной серы.

Взаимодействие сернистого ангидрида с окисью цинка в присутствии кислорода воздуха в изученном интервале температур, по нашему мнению, связано с каталитическим действием окиси цинка, на поверхности которой адсорбируется реакционноспособный кислород.

В работе [6] показано изменение количества кислорода, сорбированного на окиси цинка, в зависимости от температуры. Количество реакционноспособного кислорода в этом случае может достигать 0,15% по весу и проходит через максимум при 500°С.

В таблице 2 приведено среднее содержание трехокиси серы во всей навеске адсорбента, так как ни в одном из опытов не было обнаружено существенного различия в содержании серы по высоте насадки гранул, что также свидетельствует о каталитическом характере реакции окисления сернистого газа.

Наличие влаги в газовой фазе практически не влияет на взаимодействие сернистого газа (в смеси с воздухом) с гранулированной окисью цинка при температурах 200-700°С.

Опыты по влиянию температуры на степень адсорбции серного ангидрида окисью цинка проводили при концентрации трехокиси серы в газе, равной 1 *об. %*.

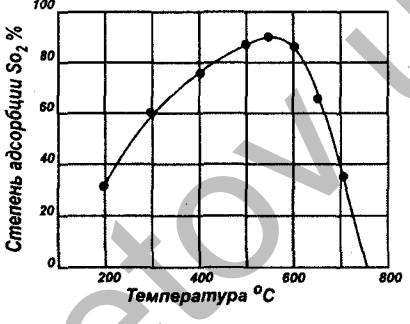


Рис. 3. Температурная зависимость степени адсорбции трехокиси серы окисью цинка (вес гранул 8,7 *г*, высота насадки 30 *мм*, скорость воздуха 0,1 *м/сек* или 1,5 *л/мин*, концентрация трехокиси серы в газе 40 г/м^3, пропущено серного ангидрида 1,8*г*, продолжительность опыта 30*мин*.)

Из рисунка 3 следует, что степень адсорбции трехокиси серы окисью цинка увеличивается с повышением температуры от 200 до 600°С, а затем резко падает до нуля при достижении температуры 750°С. Таким образом, в условиях наших опытов сульфат цинка не может существовать уже при температуре 750°С.

Литературные данные по термической устойчивости сульфата цинка противоречивы. Так, согласно исследованиям В.Я. Мостовича и С.М. Анисимова, заметное разложение сульфата цинка начинается при 600°С и быстро протекает до конца при 850°С, когда упругость диссоциации сернокислого цинка равна одной атмосфере [7].

Created by free version of 2PDF
Buketov University

По данным В.В. Печковского, разложение химически чистого сульфата цинка протекает с заметной скоростью при 750°С и энергично при 900°С [8]. Д. Лиддель [9] приводит температуры начала и энергичного разложения безводного сульфата с образованием $3ZnO{\cdot}SO_3$, равные 702 и 729°С соответственно, а для разложения $3ZnO{\cdot}SO_3$ до окиси цинка – 755 и 765°С.

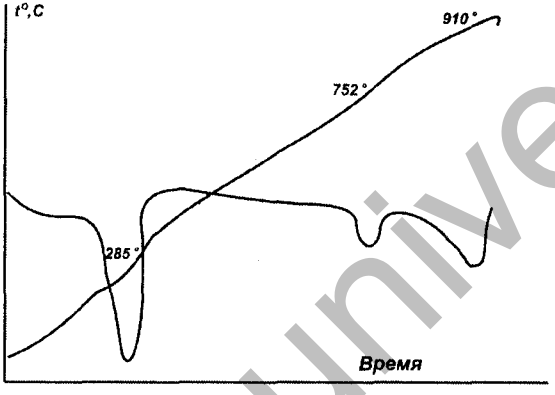


Рис. 4. Термограмма чистого сульфата цинка ($V_н$=10 *град/мин*, эталон – окись цинка, доступ воздуха свободный)

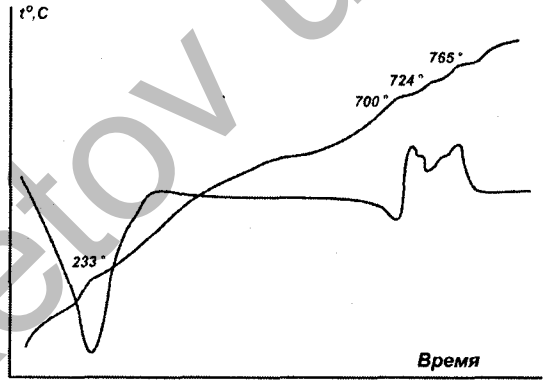


Рис. 5. Термограмма чистого сульфата цинка в условиях просасывания воздуха через навеску ($V_н$=10 *град/мин*, эталон – гранулированная окись цинка, скорость воздуха 0,04 *м/сек*)

Нами на пирометре Курнакова ФПК-58 сняты две термограммы разложения сульфата цинка; при этом одна из них снималась в условиях просасывания воздуха через навеску зернистого сульфата цинка со скоростью 0,04 *м/сек,* а вторая без просасывания, но при соблюдении одинаковыми всех прочих условий.

Из рисунков 4 и 5 видно, что, несмотря на сравнительно небольшую

Buketov university
Created by free version of 2PDF

скорость просасывания воздух температура полного разложения сульфата цинка в этом случае примерно на 150°С ниже, чем при разложении сульфата цинка без просасывания воздуха.

Выводы

1. Определена температурная зависимость степени адсорбции сернистого и серного ангидридов в присутствии кислорода воздуха окисью цинка.

2. Продуктом взаимодействия сернистого ангидрида в присутствии кислорода воздуха с окисью цинка является сульфат цинка, образование которого идет через стадию окисления сернистого ангидрида в серный на поверхности окиси цинка.

3. Установлено, что температура разложения сульфата цинка значительно понижается в условиях просасывания воздуха через навеску.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.С. Френц, Е.М. Данилов. Взаимодействие сернистого газа с окислами и сульфидами некоторых цветных металлов. Труды Института металлургии АН СССР, вып. 5. М., 1960, С. 76.

2. М.Е. Позин. Технология минеральных солей. М.-Л., Госхимиздат, 1949, С. 271.

3. А.П. Диев, И.П. Гофман. Металлургия свинца и цинка. М., Металлургиздат, 1961, С. 196.

4. С.С. Бакеева, Е.А. Букетов, А.С. Пашинкин. О термодинамических свойствах селенитов. Труды Химико-металлургического ин-та АН КазССР, том 1. Алма-Ата, 1963, С. 163.

5. Cu1lis C. F., Henson E. M., Trimm D. L. The kinetics of the homogenious gaseous oxidation of sulphur dioxide. «Proc. Ray, Soc», 1966, A 295, № 1440, P. 72.

6. Normon V.J. Oxygen chemisorbed on zinc oxide: the determination of reactive oxygen. «Austral. J. Chem.», 1966, 19, № 7, P. 1133.

7. В. Я. Мостович, С. М. Анисимов. Металлургия свинца. М., Металлургиздат, 1940, С. 220.

8. В.Б. Печковский. О скорости термического разложения сульфатов цинка и магния. «Ученые записки Пермского Государственного университета им. А. М. Горького». Пермь, 1959, С.93.

9. Д. Лиддель. Справочник металлурга и химика цветной металлопромышленности. М., 1934.

10. Cullis C. F., Henson R. M., Trimm D. L. The reactivity of sulphur dioxide towards oxygenated free radical. «Combustion and Flame», 1967, 11, № 2, P. 150.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

М. З. УГОРЕЦ, К. М. АХМЕТОВ, Е. А. БУКЕТОВ

ДЕГИДРАТАЦИЯ ГИДРООКИСИ МЕДИ В РАСТВОРАХ ЕДКОГО НАТРА

В работах [1, 2] приведены результаты термографического изучения разложения гидроокиси меди в растворах едкого натра. Обнаружено, что с увеличением концентрации последнего температура разложения понижается. Там же сделана попытка оценить некоторые кинетические закономерности процесса. Основная идея применяемого для расчетов метода заключается в следующем [2]. Найденная из опыта одинаковая скорость разложения гидроокиси меди при различных концентрациях едкого натра позволяет комбинировать уравнения закона действия масс и Аррениуса и вывести функциональную зависимость обратной абсолютной температуры разложения от логарифма активности гидроксил-иона. Решая это уравнение графически, получаем зависимость между порядком реакции по гидроксил-иону и кажущейся энергией активации. Так, для разложения гидроокиси меди

$$Cu(OH)_2 = Cu(OH)^{n-}_{n+2}, \quad (1)$$

$$Cu(OH)^{n-}_{n+2} = CuO + H_2O + nOH^- \quad (2)$$

найдено, что при концентрациях до 0,1*н* - 1,0*н* и более коэффициент «n» увеличивается соответственно от нуля до двух и средняя кажущаяся энергия активации составляет 23 *ккал/моль*.

Цель настоящей работы – дальнейшее изучение дегидратации гидроокиси меди. В литературе описано несколько методов дифференциально-термического анализа для расчета кинетических и термохимических характеристик процессов [3, 4]. Некоторые из них [5, 6] использованы нами.

Методика исследования. Препарат гидроокиси меди, полученный из раствора медного купороса щелочно-аммиачным методом по работе [7], после полной отмывки от сульфат-иона сушили в вакуум-сушильном шкафу при давлении 60 *мм рт. ст.* и 50°С в течение часа и при 80°С в течение 2,5 часов. Препарат после измельчения повторно высушивали при давлении 40 *мм рт. ст.* и температуре 90°С в течение часа. В полученной гидроокиси обнаружено 64,30% меди и 18,60% воды (теоретическое 65,14% и 18,45%). Рентгенофазовый анализ показал, что препарат является гидроокисью меди. Опыты проводили в спаренных вертикальных автоклавах из нержавеющей стали марки IX18H9T.

В автоклавы вставляли стаканчики из фторопласта объемом 1,5 *мл* (высота 22 *мм*, внутренний диаметр 9 *мм*). В опытах с растворами эталоном

Created by free version of 2PDF

Buketov University

служила суспензия окиси меди в растворе едкого натра, в остальных случаях – сухая окись алюминия. Во всех экспериментах использовали 0,5 *г* гидроокиси меди и 2 *мл* раствора.

Хромель-копелевые термопары введены внутрь автоклава через паранитовые прокладки. Погружаемую в раствор часть термопар платинировали. Цена деления температурной шкалы пирометра ФПК-58 около 1°С на 1 *мм*. Термопары градуировали по температурам плавления гидрохинона, нафталина, обезвоживания десятиводного сульфата натрия, а также кипения воды, 3 и 5*н* растворов едкого натра. Во всех случаях отклонение показания составляло не более ±1°С. Опыты проводили при двух скоростях нагрева – 4-4,5°С и 8-8,5°С. Каждый опыт повторяли не менее двух раз. Полученные термограммы обрабатывали по схеме, приведенной на рисунке 1.



Рис. 1. Схема обработки термограмм.

За начало и конец термического эффекта приняты точки пересечения касательных, проведенных к точкам перегиба, с нулевой линией. Расстояние между точками на нулевой линии *M* и *N* определяет продолжительность термического эффекта. Площади термического эффекта соответствует заштрихованная область между нулевой линией и кривой отклонения дифференциальной записи.

Площадь термического эффекта калибровали по теплотам плавления гидрохинона, нафталина и пирокатехина. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, средний коэффициент пропорциональности, входящий в уравнение

$$Q = K \cdot A, \qquad (3)$$

равен 0,0111 *кал/сек ·град* ± 8%.

Для оценки порядка реакции разложения и кажущейся энергии активации мы использовали метод Киссингера [5,6], развитый им на основе кинетического уравнения разложения твердых веществ

$$\frac{dx}{d\tau} = \mathrm{B}(1-x)^m e^{-E/RT}, \qquad (4)$$

где x – доля прореагировавшего вещества, m – порядок реакции (по твер-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

дому). Порядок реакции определяется уравнением

$$m = 1{,}26\left(\frac{a}{b}\right)^{0{,}5}, \qquad (5)$$

где a и b определяются так, как указано на рисунке 1. Энергия активации рассчитывается по уравнению

$$\frac{d(\ln W/Tn^2)}{d(1/Tn)} = -\frac{E}{R}, \qquad (6)$$

где W – скорость нагрева, *град/сек*; Tn – температура максимального отклонения (пик), °К.

Таблица 1

Результаты опытов по калибровке площади термического эффекта

Вещество	Навеска, *моль*	$t_{пл}$, °С		Q, *ккал/моль*	q, *кал*	A, *сек/град*	K, *ккал/сек · град*	W, *град/мин*
		Эксперим-ная	Справоч-ная					
Гидрохинон	0,0116	170	169-170	6,48	75,17	7369	0,0102	4
Гидрохинон	0,0091	169	169-170	6,48	58,97	5351	0,0110	8
Нафталин	0,0077	78	80	4,49	34,67	2991	0,0115	8
Нафталин	0,0067	78	80	4,49	30,08	2325	0,0129	4
Пирокатехин	0,0091	106	105	5,44	49,50	5003	0,0099	4

* $t_{пл}$–температура плавления, Q–теплота плавления, q – теплота плавления навески, A – площадь термического эффекта, K – коэффициент пропорциональности, W – скорость нагрева. Отклонение дифференциальной кривой от нулевой линии 7,15 *мм/град*.

Уравнение (6) решаем графически, откладывая

$$\ln\frac{W}{Tn} \sim 1/Tn\,. \qquad (7)$$

Результаты и их обсуждение

Дегидратация гидроокиси меди исследована в автоклаве без раствора и в растворах едкого натра, азотнокислого калия (5*н*), а также в воде. Полученные результаты приведены в таблице 2.

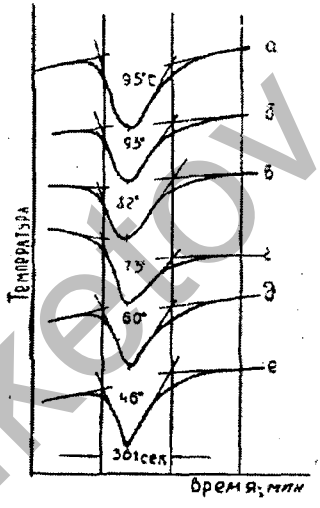
Buketov University
Created by free version of 2PDF

Таблица 2

Результаты опытов по дегидратации гидроокиси меди

Среда	При скорости нагрева 4 *град/мин*			При скорости нагрева 8 *град/мин*			Q, *кал/моль*	E, *ккал/моль*
	$T_н$, °K	$T_п$, °K	*m*	$T_н$, °K	$T_п$, °K	*m*		
Воздух (1 *атм*)	448	441	1,60	453	445	1,61	21,500*	53,80
Автоклав	367	376	1,26	373	382	1,26	1700	53,50
Вода	358	368	1,72	360	372	1,60	1300	46,80
0,1*н* раствор NaOH	355	366	1,62	359	370	1,62	1100	41,70
0,5*н*	346	355	1,70	350	360	1,89	1000	35,00
1,0*н*	337	346	1,71	344	353	1,62	920	24,50
3,0*н*	328	333	1,72	333	340	1,81	890	18,60
5,0*н*	313	319	1,63	318	327	1,67	800	17,80
5,0*н* раствор KNO_3	357	367	1,76	360	372	1,62	1220	36,70

* За вычетом теплоты испарения воды при данной температуре получена величина 8,7 ккал/моль



Характерные термограммы при скорости нагрева 4-4,5 *град/мин* показаны на рисунке 2. Зависимости теплоты разложения и энергии активации от концентрации едкого натра приведены на рисунке 3.

Полученные в настоящей работе результаты подтверждают обнаруженную нами ранее [2] зависимость скорости разложения гидроокиси меди от концентрации гидроксил-иона.

Рис. 2. Термограммы: *а* – в воде; в растворах едкого натра: *б* – 1,0 *н*; *в* – 0,5 *н*; *г* – 1,0 *н*; *д* – 3,0*н*; е – 5,0*н*.

Как показывают опыты разложения гидроокиси меди, в концентрированных растворах азотнокислого калия так же, как в растворах сульфата натрия, присутствие нейтральных солей не влияет на ско-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

рость процесса. Кроме того, при тщательных измерениях подтвердился замеченный ранее и положенный в основу метода [2] факт одинаковой скорости разложения гидроокиси меди в растворах различной концентрации едкого натра. Оказалось, что продолжительность разложения гидроокиси меди при скорости нагрева 4 *град/мин* составляет 361 *сек*±3% и при 8 *град/мин* – 264 *сек*±2%. Особенный интерес представляют данные о теплоте разложения гидроокиси меди.

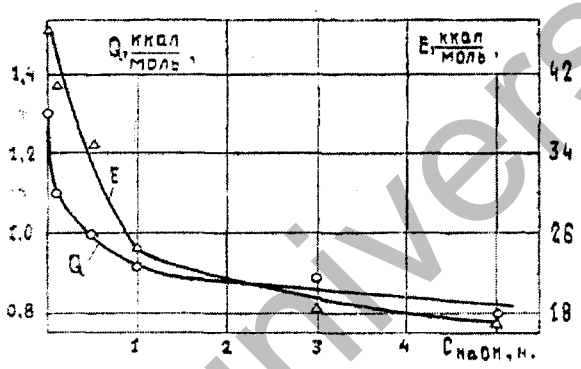


Рис. 3. Зависимость теплоты разложения и энергии активации от концентрации щелочи

Уменьшение теплоты разложения можно объяснить изменением температуры процесса. На рисунке 4 показана зависимость теплоты от пиковой температуры разложения*. Эта зависимость имеет два прямолинейных участка. Первый – для разложения в растворах едкого натра концентраций 0,5-5,0*н*, второй – для концентраций 0,1*н*, воды и сухого разложения в автоклаве. Соответствующие уравнения имеют вид:

$$Q = 1100 - 5{,}9\ T, \qquad (7)$$

$$Q = 23\,000 - 66{,}7T. \qquad (8)$$

Наличие двух участков, по-видимому, вызвано изменением теплоемкости гидроокиси или окиси меди в щелочных растворах. Это же, в свою очередь, можно объяснить образованием твердых растворов гидроокись-окись при повышенных концентрациях едкого натра.

Кажущаяся энергия активации разложения гидроокиси меди в растворе уменьшается от 47 *ккал/моль* в воде до 18 *ккал/моль* в 5*н* растворе едкого натра (табл. 2). Этот факт объясняется изменением меха-

* Точка, соответствующая разложению гидроокиси меди на воздухе, не показана.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

низма реакции разложения и увеличением скорости процесса с увеличением концентрации гидроксил-иона. Порядок реакции по твердой гидроокиси меди (*«m»* в таблице 2) остается во всех случаях постоянным и равным примерно 1,70. Следовательно, механизм реакции изменяется по концентрации гидроксил-иона (коэффициент *«n»* в уравнении 1). В нашей работе [2] был рассчитан порядок реакции по концентрации гидроксил-иона, исходя из кажущейся энергии активации, усредненной для всего интервала концентраций едкого натра. Однако, используя найденные по методу Киссингера энергии активации, можно уточнить и порядок реакции.

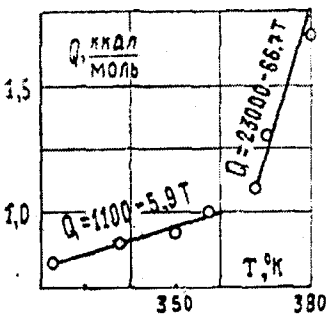


Рис. 4. Зависимость теплоты разложения от температуры.

Для этого графически решаем уравнение [2]

$$\frac{1}{T} = n\frac{4{,}57}{E}\lg a + C \cdot \qquad (9)$$

Результаты расчета *«n»* приведены в таблице 3.

Таблица 3

Порядок реакции «n» по гидроксил-иону

Концентрация щелочи	4 *град/мин*		8 *град/мин*	
	по температурам			
	$T_{нач}$	$T_{тах}$	$T_{нач}$	$T_{тах}$
< 0,1*н*	00,03	00,02	00,03	00,02
0,1 – 0,5*н*	00,93	11,06	00,91	00,89
> 0,5*н*	11,53	11,70	11,50	11,46

В согласии с ранее приведенными расчетами [2] *«n»* в разбавленных растворах едкого натра (до 0,1*н*) близок нулю, при концентрации 0,1-0,5*н* (ранее нами указывался интервал 0,1-1,0*н*) близок единице. В более концентрированных растворах ранее определенный порядок был близок двум. Однако по приведенным данным, он близок 1,5. По-видимому, при концентрациях более 0,5-1,0*н* в соизмеримых количествах образуются ионы $Cu(OH)_3^-$ и $Cu(OH)_4^{2-}$.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Выводы

1. Исследованием подтверждены полученные ранее результаты по разложению гидроокиси меди в щелочных растворах и уточнена предложенная методика расчета.

2. Найдена теплота разложения гидроокиси меди, которая меняется от 2300 *кал/моль* в воде до 800 *кал/моль* в 5*н* растворе едкого натра, что объясняется уменьшением температуры разложения.

3. По методу Киссингера [6] рассчитана энергия активации разложения, которая изменяется от 47 *ккал/моль* в воде до 18 *ккал/моль* в 5*н* растворе едкого натра. Рассчитанный по этому же методу порядок реакции разложения по твердому равен 1,70±0,05 и не меняется с изменением концентрации раствора.

4. Порядок реакции по гидроксил-иону меняется в зависимости от его концентрации в растворе. При концентрации едкого натра менее 0,1*н* он близок нулю, при концентрации 0,1-0,5*н* – единице и при концентрациях 0,5-5,0*н* - примерно 1,50. Последнее объясняется совместным присутствием гидроксо-ионов $Cu(OH)_3^-$ и $Cu(OH)_4^{2-}$ при концентрации едкого натра более 0,5*н*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.А. Букетов, М.З. Угорец, К.М. Ахметов. О поведении гидроокиси и окиси меди в щелочных растворах. Труды Химико-металлургического института АН КазССР, том III, 1967, С. 3.

2. М.З. Угорец, Е.А. Букетов, К.М. Ахметов. Термографическое изучение дегидратации гидроокиси меди в щелочных растворах. «Ж. неорг. хим.», 1968, 13, № 6, С. 1525.

3. Г.О. Пилоян Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964.

4. М.З. Угорец, Е.А. Букетов. О термическом изучении кинетики химических реакций. Труды Химико-металлургического института АН КазССР, том. VI, 1968.

5. Kissinger H. E. Изменение температуры пика от скорости нагрева ДТА. «J. Research. Nat. Bur. Stand.», 1966, 57, № 4, С. 217.

6. Kissinger H. E. Кинетика реакций в ДТА. «Anal. Chem.», 1957, 29, № 11, С. 1702.

7. А.Н. Агте, Н.З. Голынко Новые способы получения химически чистых гидрата окиси меди и среднего ацетата окиси меди. Труды Ленинградского химико-технологического института, вып. VIII, 1940, С. 140.

Bukeev University

Created by free version of 2PDF

Л. И. МЕКЛЕР, Е. А. БУКЕТОВ, В. П. МАЛЫШЕВ,
Б. М. АКИМОВ, Г. Г. БЕРЕЗИН, Э. А. СИМКИН,
А. А. ЕГИЗАРОВ, М. И. ГОРОДЕЦКИЙ

ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО ОБЖИГУ ГРАНУЛИРОВАННОГО НЕКОНДИЦИОННОГО МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Испытания по обжигу гранулированного некондиционного молибденового концентрата в цилиндрической шахтной печи [1] показали, что зона обжига должна быть размещена по всей высоте шахты с индивидуальным подводом и отводом газа на участках, отстоящих один от другого не более чем на 300-400 *мм;* в области подвода воздуха диаметр шахты не должен превышать 150-200 *мм*, а в области отвода газа 300-400 *мм*.

Все эти условия достаточно легко осуществить в шахтной печи, состоящей из нескольких расположенных друг над другом конусов, так как в этом случае будет удовлетворено требование индивидуальности регулирования и размещения по всей печи обжиговой зоны.

Новый вариант полупромышленной печи для обжига гранулированного молибденового промпродукта – конусно-ступенчатой (рис. 1) – представляет собой аппарат, состоящий из пяти конусов, изготовленных из листового железа толщиной 6 *мм:* одного сушильного *5*, трех обжиговых *4, 3, 2* и одного охлаждающего *1*. Все соединения аппарата сварные.

Высота каждого конуса 400 *мм,* диаметр верхнего и нижнего оснований 300 и 150 *мм* соответственно. Подвод воздуха осуществлялся в нижней, суженной, части конуса через дутьевые патрубки *11,* отвод газа – в расширенной части *12*. Отсасывающие патрубки объединялись коллектором *15*, подсоединенным к вытяжной системе установки. Патрубки подачи воздуха диаметром 35*мм* в вертикальной плоскости располагались под углом 90° к отсасывающим, имеющим такой же диаметр. Такое расположение их способствовало лучшей организации газового и теплового потоков в реакторе.

Гранулы загружали через воронку *6* с расчетом засыпки материала на ось шахты. Обожженный материал разгружался тарельчатым питателем в приемную емкость *9*.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

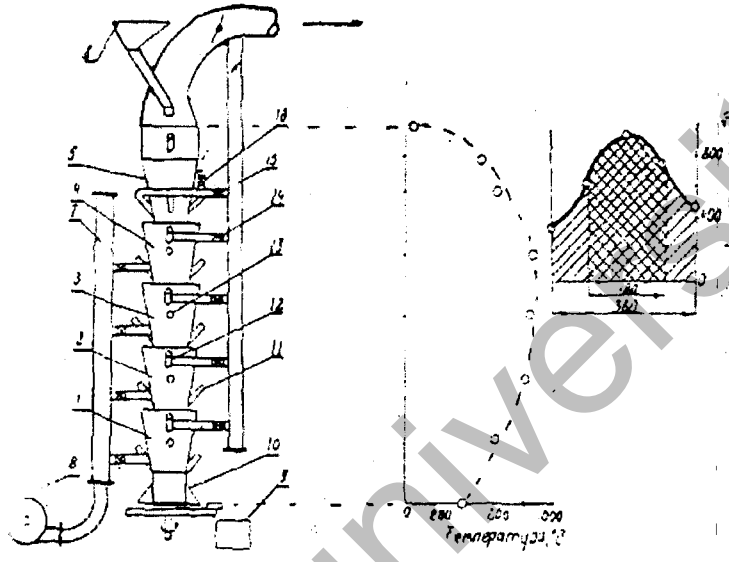


Рис. 1. Схема конусно-ступенчатой шахтной печи и вертикальное и горизонтальное распределение температур. *1* – охлаждающий конус; *2, 3, 4* – обжиговые конусы; *5* - сушильный конус; *6* – загрузочная воронка; *7* – дутьевой коллектор; *8* – вентилятор; *9* – приемная емкость; *10* – вытяжной зонт; *11* – дутьевой патрубок; *12* – отсасывающий патрубок; *13* – отверстия для термопар; *14* – регулировочные краны; *15* – отсасывающий коллектор; *16* – заборный патрубок.

Печь данной конструкции работала как на дутье, так и на подсосе воздуха. Воздух вентилятором *8* подавался в распределительный дутьевой коллектор *7* и затем в нижние патрубки конусов. Количество подаваемого воздуха регулировалось с помощью кранов Лудла *14*. Отходящие газы вытягивались вентилятором низкого давления через общий газоход в окружающую атмосферу.

Температура в зонах измерялась с помощью хромель-алюмелевых термопар, введенных в средней части конуса до его оси, и электронного потенциометра типа ЭПП. Расход воздуха контролировался пневмометрической трубкой Гинцветмета; разрежение в газоходе измерялось водяным манометром.

Сушильный конус несколько отличался от остальных организацией воздушного потока. Воздух путем подсоса через заборный патрубок *16* направлялся в суженную часть конуса с расчетом разубоживания

Bukatov University
Created by free version of 2PDF

влажных газов и предотвращения конденсации влаги в зоне сушки и газоходе; отсос же газов осуществлялся непосредственно в газоход.

Производительность установки регулировалась с помощью телескопического устройства на нижнем конусе, а также ножом тарельчатого питателя.

Молибденовый промпродукт скатывался на чашевом грануляторе диаметром 1000 *мм* и высотой борта 160 *мм*. Методика процесса гранулирования полупродукта изложена в работе [2].

В испытаниях по обжигу нами использовались гранулы класса -15+6 *мм*, влажностью 14-16%. Рациональный состав испытуемого продукта был следующим: молибденит – 33,3%, пирит – 2,1%, халькозин – 5,6%, халькопирит – 1-3,3%, прочие компоненты – 47,2%. В состав прочих входят окислы, силикаты, алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов и углерод, содержание которого может достигать 12%.

Пуск установки осуществлялся следующим образом. Свободное пространство конусов заполнялось обожженными гранулами, затем на верхний слой сушильного конуса засыпался влажный гранулированный молибденовый промпродукт толщиной 2-3 гранулы. Гранулы промпродукта обливали керосином и поджигали. После возгорания гранул включали разгрузочный питатель, а загрузочную воронку заполняли сырыми гранулами. По мере опускания засыпки свежие гранулы самотеком поступали из загрузочной воронки на обжигаемый материал, чем и обеспечивалась непрерывность процесса.

Температура обжига регулировалась изменением количества подаваемого воздуха в каждый конус и составляла 850-900°С. Разрежение в газоходе колебалось в пределах от 4 до 50 *мм вод. ст.*, а в отсасывающем коллекторе – от 40 до 68 *мм вод. ст.*

Воздух подавался в конусно-ступенчатый реактор под давлением 42-58 *мм вод. ст.* в количестве от 0,6 до 5,8 $нм^3/мин$.

Испытания конусно-ступенчатой печи дали следующие результаты. Производительность печи составила 350-400 *кг/сутки* по кондиционному огарку (переход молибдена в окисленную форму составил 98,9%). Управление процессом было вполне надежным, поскольку за время работы печи в течение трех суток опасность «закозления» не возникала. Производительность испытуемого варианта печи увеличилась примерно в 2,5 раза по сравнению с производительностью шахтной печи цилиндрического типа.

При увеличении производительности до 600-700 *кг/сутки* на тарели разгрузочного питателя появляется смесь кондиционных и полу-

Created by free version of 2PDF
Bukrev University

обожженных гранул; управление процессом затрудняется: в области дутьевых патрубков наблюдается спекание гранул, приводящее к нарушению равномерного перемещения материала по шахте («закозление»). Для выяснения причин, приводящих к недожогу, нами было снято распределение температур по высоте печи (температуры датчиков в каждой зоне) и по сечению в области дутьевого патрубка (с помощью подвижной термопары). Вертикальное и горизонтальное распределения температур в конусно-ступенчатой печи представлены на рисунке 1. Распределение температур по вертикали свидетельствует о том, что зона обжига распространена по всем обжиговым конусам. При этом по всей высоте каждого конуса выдерживается максимально допустимая температура.

Эпюра температур, снятая по горизонтальному сечению конуса в области дутьевых патрубков, указывает на локализацию зоны обжига по оси конуса, в то время как периферийная зона оказывается в области более низких температур (интенсивного обжига нет). Этим объясняется тот факт, что получаемый продукт при высокой производительности печи представляет собой смесь кондиционных и полуобожженных гранул. Причинами такого распределения температуры по сечению конуса являются, вероятно, особенности теплового баланса при обжиге молибденового промпродукта. Недостаток воздуха не может быть причиной недожога, так как подается он от периферии к центру. Очевидно, слои гранул, прилегающие непосредственно к стенкам конуса, служат в качестве теплоизоляции, вследствие чего отвод тепла от сердцевинной части ухудшается, и это способствует развитию в ней высоких температур (до 950°С). В случае распространения зоны обжига к периферии резко повышается температура на оси, что приводит к «закозлению» материала в конусах.

Таким образом, испытания, проведенные на цилиндрической шахте [1] и конусно-ступенчатом реакторе, показали, что для обеспечения равномерного прохождения процесса обжига молибденового промпродукта по всему объему гранулированной засыпки необходимо уменьшить толщину слоя до 150 *мм*. При большей толщине слоя периферийная часть засыпки не возгорается, а при попытке интенсификации процесса внутренние слои гранул оплавляются. Задача, в сущности, сводится к разработке конструкции шахтной печи, где было бы возможно осуществить интенсивный отвод тепла из зоны реакций. Вполне очевидно, что в классических шахтных устройствах со сплошной сыпью при полном противотоке газа и материала эта задача трудноразрешима. Из литературы известна модификация шахтной печи, в которой преду-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

смотрены наклонные решетки и вертикальные перемещения материала низ тонким слоем под действием силы тяжести [3]. При этом реализуется перекрестный ток газа и материала. Элемент этой печи, состоящий из одной наклонной решетки и перегородок, регулирующих высоту слоя, используется для сушки гранулированных джезказганских концентратов [4]. Испытания подобной конструкции шахтной печи для обжига молибденового промпродукта и составляют предмет настоящей статьи.

Обжиг вели в шахтной печи с наклонной газораспределительной решеткой, установленной под углом 45° (рис. 2). Печь представляет собой камеру, изготовленную из стального листа толщиной 6*мм*, футерованную внутри огнеупорным кирпичом, а с внешней стороны – пеношамотом. Высота слоя гранул регулируется с помощью подвижных пластин и загрузочного шибера, перемещающихся в вертикальной плоскости. Регулирующие пластины делят реакционное пространство печи на четыре зоны: зона возгорания гранул (первая зона) и три обжиговые зоны (вторая-четвертая). Каждая зона имеет индивидуальный подвод теплоносителя, количество которого регулируется шибером.

Для наблюдения за процессом обжига, изучения характера движения материала по решетке имеются два смотровых окна диаметром 150 *мм,* расположенных на своде печи.

Гранулы из загрузочного бункера печи поступают на решетку по всей ее ширине. Обожженный продукт непрерывно разгружается тарельчатым питателем в приемные контейнеры с откидным днищем. Производительность печи регулировалась с помощью ножа разгрузочного питателя и перемещением телескопа над тарелькой.

Печь работала под разрежением, создаваемым вентилятором среднего давления. Количество поступающего воздуха регулировалось шибером газохода.

Ведение процесса обжига осуществлялось по показаниям хромель-алюмелевых термопар, расположенных в каждой зоне в области наибольшей высоты слоя гранул на расстоянии 230-260 *мм* друг от друга.

Изменение конструкции шахтной печи привело к изменению технологии подготовки материала для обжига.

В случае цилиндрической или конусно-ступенчатой шахтной печи влажные гранулы при движении последовательно проходят зоны сушки, подогрева, обжига и охлаждения. При обжиге в тонком слое гранулированный продукт поступал непосредственно в зону обжига, минуя зоны сушки и подогрева, что способствовало образованию значительного количества пыли и мелочи за счет интенсивной декриптации гра-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

нул в зоне обжига. Для устранения этого явления влажные гранулы должны предварительно проходить стадию сушки, причем конечная влажность гранул не должна превышать 1,5%. Гранулы сушили в этой же печи, поддерживая температуру под решеткой 170-180°С.

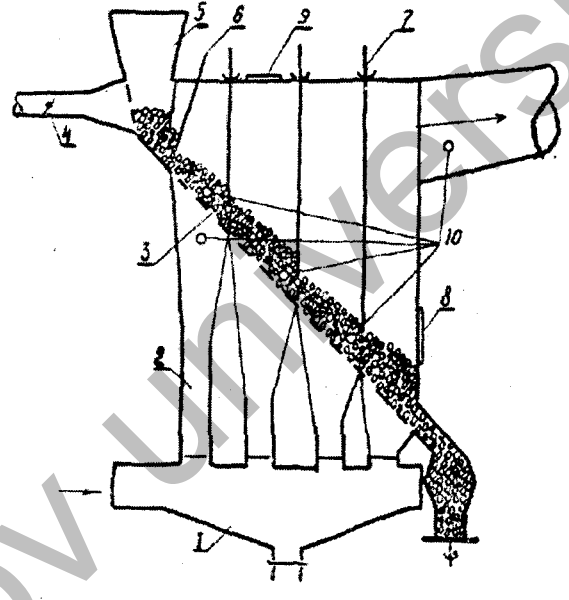


Рис. 2. Схема шахтной печи с наклонной газораспределительной решеткой. *1* – бункер для мелочи; 2 – патрубок подвода воздуха; *3*– газораспределительная решетка; *4* – дополнительная вытяжка газа; *5* – загрузочный бункер; *6* – шибер узла загрузки; 7 – регулирующие пластины; *8, 9* – смотровые окна; *10* – точки контроля температуры.

Результаты первого предварительного этапа обжига в тонком слое свидетельствовали о том, что степень окисления молибдена составила лишь 85-86%. Основной причиной неудовлетворительного обжига явилось неравномерное распределение температуры по высоте слоя за счет охлаждения возгоревшихся гранул в нижних слоях засыпки атмосферным воздухом. Этот недостаток можно устранить, проводя обжиг гранулированного материала при подаче в слой горячего воздуха.

Печь приводили в действие следующим образом. Реакционное пространство печи заполнялось обожженным материалом, затем разо-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

гревали топливник, работающий на коксе. При достижении под решеткой температуры возгорания промпродукта 450-500° С включали разгрузчик.

Основной метод исследования по обжигу гранулированного молибденового промпродукта заключался в определении оптимального технологического режима (температуры теплоносителя, расхода воздуха, производительности, высоты слоя) при получении кондиционного продукта.

В связи с тем, что содержание сульфидной серы в некондиционном молибденовом концентрате изменяется от 17 до 32%, нами были проведены исследования по обжигу промпродукта с различным содержанием сульфидной серы – 13,55% и 26,0%.

Испытания по обжигу молибденового промпродукта с содержанием серы 18,55% характеризовались следующими особенностями.

Гранулы обжигались по всему сечению печи (рис. 2), исключая первую зону, которая служила только для возгорания гранул. Ввиду несовершенства конструкции узла разгрузки материал перемещался преимущественно по середине газораспределительной решетки, что снижало удельную производительность аппарата.

Схема распределения зон обжига гранул по решетке приведена на рисунке 3. Визуальные наблюдения за характером движения гранул по решетке показали, что движение материала происходит периодически, рывками, не вызывая нарушений в процессе обжига. Зависания, спекания и сплавления гранул не наблюдалось.

Было проведено два опыта продолжительностью 24 и 26,5 часов. Производительность печи составляла 0,71 *т/м*^{2}*·сутки,* по обожженному огарку. Степень окисления молибденита (переход в окисленную форму) колебалась в пределах 97,8- 98,6% от общего содержания молибдена. Увеличение производительности резко снижало степень окисления молибденита ввиду уменьшения времени обжига гранул.

На рисунке 3 приведены кривые распределения температур по длине решетки и по высоте слоя. Эпюры температур показывают, что зона обжига охватывает 3/4 длины всей решетки и полностью распространена по высоте слоя обжигаемых гранул, что способствовало интенсификации процесса обжига.

Created by free version of 2PDF

Bukeov University

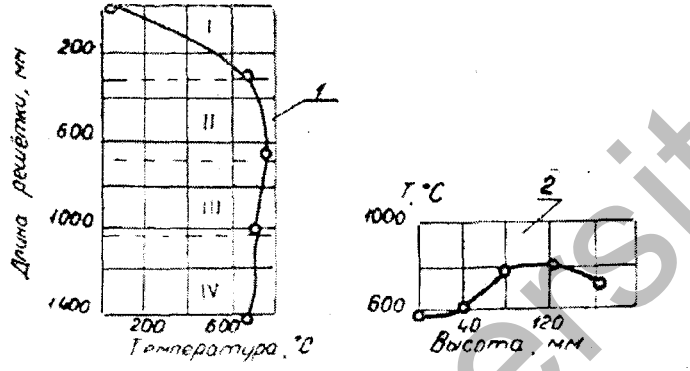


Рис. 3. Распределение температур при обжиге малосернистого материала. *1* – по длине решетки; *2* – по высоте слоя; I-IV – обжиговые зоны.

Наблюдения за процессом обжига и характером движения материала по решетке свидетельствовали о том, что через 24-26 часов работы печи на решетке накапливается пыль и мелочь (-5 *мм*) в результате декриптации обжигаемых гранул вследствие бурно протекающих реакций окисления сульфидных составляющих промпродукта. Образование пыли и мелочи отрицательно влияет на процесс обжига промпродукта: гранулы слеживаются в местах скопления пыли, обжиг на данных участках решетки прекращается, что резко сказывается на степени окисляемости молибденита. Так, после нарушения режима обжига степень окисления молибденита не превышала 71,5%.

Испытания по обжигу промпродукта с содержанием сульфидной серы 26% вскрыли следующие особенности процесса. Возгорание промпродукта происходит при температуре горячего воздуха 350-400°С и температура в слое гранул начинает резко повышаться, достигая величины порядка 850-900°С, что приводит к некоторому спеканию гранул между собой, нарушающему нормальное движение слоя. Температура обжига гранул в слое регулировалась количеством воздуха, подаваемого в печь. Периодическое зависание материала в первой зоне вызывало скачкообразное движение гранул по решетке. Часть невозгоревшихся гранул поступала из первой зоны во вторую и способствовала развитию в слое критических температур (850-900°С), приводящих к спеканию материала и нарушению режима обжига.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

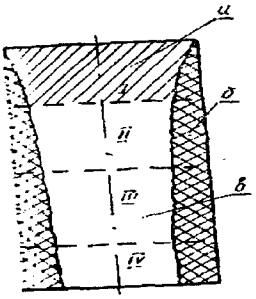


Рис. 4. Распределение зон движения и обжига на наклонной решетке. *I–IV* – обжиговые зоны; *а* – зона возгорания; *б* – зона залегания; *в* – зона обжига.

Во время резкого развития температур в слое были сняты их эпюры (рис. 5) по высоте слоя гранул, а также по длине газораспределительной решетки. Эти данные свидетельствуют о том, что почти весь объем печи используется для обжига, но в области второй и третьей обжиговых зон развиваются предельно высокие температуры, вызывающие спекание

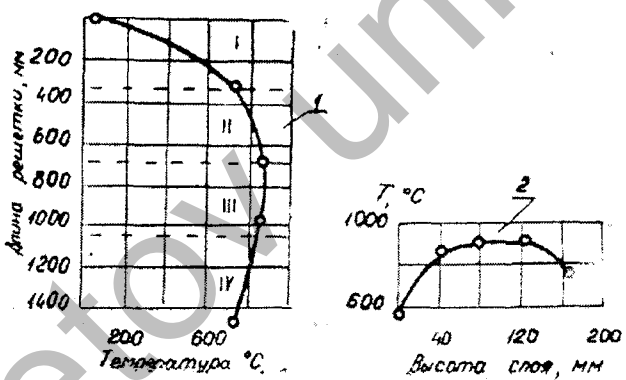


Рис. 5. Распределение температур при обжиге высокосернистого материала. *1* – по длине решетки; *2* – по высоте слоя; I-IV – обжиговые зоны.

материала. Степень окисления молибденита не превышала 92,3%, что указывает на неудовлетворительную работу печи.

Производительность установки не превышала 0,72 *т/м²·сутки* по обожженному огарку.

Было отмечено, как и в случае обжига молибденита с низким содержанием серы, что накопление пыли и мелочи на газораспределительной решетке способствует образованию «мертвых» зон. Дырчатая

Created by free version of 2PDF
Buketov University

газораспределительная решетка с живым сечением 15,8% не обеспечивала просыпания пыли и мелочи, в результате гранулы слеживались и движение материала прекращалось (см. рис. 4).

Периодическая загрузка топливника коксом и удаление шлака и золы вызывали резкие колебания температуры нагреваемого воздуха – от 550 до 180°С.

Для устранения причин, нарушающих режим обжига, было предложено разубоживать высокосернистый молибденовый промпродукт отвальными кеками гидроцеха молибденовой фабрики, содержание сульфидной серы в которых не превышает 1,5 %. С целью ликвидации накопления пыли и мелочи было решено увеличить площадь «живого сечения» газораспределительной решетки до 50%, применив решетку колосникового типа. Вместо топливника было предложено использовать электрокалорифер специальной конструкции мощностью 54 *квт*.

Следующий этап полупромышленных испытаний по обжигу гранулированного молибденового промпродукта проводился в реконструированной шахтной печи. Общая площадь колосниковой решетки составила 0,68 $м^2$, площадь «живого сечения» – 34,6%.

Процесс обжига гранулированного материала, приготовленного шихтованием промпродукта и отвальных хвостов гидроцеха с содержанием сульфидной серы 17,9%, характеризуется следующими особенностями. Возгорание гранул происходит при температуре 460-480°С в средней части первой зоны и затем распространяется по всему объему засыпки. Было установлено, что при достижении температуры в слое 690°С гранулы спекаются. Этот факт был подтвержден результатами лабораторных испытаний по определению температуры спекания смеси промпродукта и отвальных кеков (1:1). Резкое понижение температуры спекания шихты по сравнению с температурой спекания гранул, полученных из молибденового промпродукта, объясняется, по-видимому, образованием при данной температуре легкоплавких эвтектик окислов кальция и магния с компонентами отвальных кеков. Однако связь между спекшимися гранулами непрочная, и при легком прикосновении шуровкой она нарушается. Спекание гранул наблюдалось во всех четырех обжиговых зонах печи.

При производительности 0,77 $т/м^2 \cdot сутки$ по обожженному огарку степень окисления молибдена составила 87,6%. Производительность аппарата была снижена до 0,6 и затем до 0,45 $т/м^2 \cdot сутки$. Степень окисления молибдена составила соответственно 97,2 и 99,0%.

Применение решетки колосникового типа способствовало выводу пыли и мелочи из реакционного пространства, ввиду чего продолжи-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

тельность непрерывной работы печи увеличилась до 72 часов по сравнению с 26 часами на решетке дырчатого типа. Однако конструктивные недостатки элементов решетки и продольное расположение щелей (а не шахматный порядок) снизили их эффективность.

Вопрос о разубоживании промпродукта хвостами обогатительной фабрики был в конечном итоге снят не только вследствие малоэффективного прохождения процесса обжига на этом материале, но и ввиду возможности получать полупродукт со сравнительно постоянным содержанием серы. Нами установлено, что колебания количества сульфидной серы в промпродукте вызваны различными режимами ведения процесса флотации медно-молибденовых руд. Увеличение содержания сульфидной серы в промпродукте связано с обогащением его сульфидными соединениями меди и железа. Так, высокосернистый промпродукт содержит до 14% меди против 3-5% в малосернистом.

При строгом соблюдении технологического режима флотации медно-молибденовых руд возможно получение промпродукта с содержанием сульфидной серы не выше 22%.

Выяснение возможности эффективного обжига молибденового промпродукта с содержанием сульфидной серы ~22% и снятие материального баланса составили предмет исследований на заключительном этапе полупромышленных испытаний.

Обжигу в шахтной печи подвергался высушенный гранулированный молибденовый промпродукт с содержанием 22,8% сульфидной серы. Возгорание гранул отмечалось при температуре газового агента 450°С. Регулирование температуры обжига в интервале 650-750°С производилось за счет изменения количества воздуха, подаваемого в каждую обжиговую зону. Расход теплоносителя составлял 3-6 *нм*^{3}*/кг* обожженного продукта при температуре его 550-600°С.

Было изучено влияние размера гранул промпродукта на полноту окисления молибдена. Для гранул класса -*15+12 мм* полнота окисления молибдена составила 83,4 и 91,0% при производительности печи 0,59 и 0,44 *т/м*^{2}*·сутки* соответственно. Для гранул фракций -12+8*мм* степень окисления молибдена составила 96,1% при производительности печи 0,6 *т./м*^{2}*·сутки* по обожженному огарку.

В период испытаний печь проработала непрерывно в течение семи суток до полного использования приготовленных гранул.

Проведенные испытания показали, что содержание сульфидной серы в промпродукте 23% является для шахтного способа переработки молибденового промпродукта предельным ввиду опасности «закозления».

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Данные о зависимости полноты окисления молибдена от диаметра гранул и производительности печи приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость полноты окисления молибдена от диаметра гранул и производительности

Фракция гранул, *мм*	Производительность печи, *т/м²·сутки*	Степень окисления молибдена, %
- 12 + 8	0,6	96,1
- 15 + 12	0,59	83,4
- 15 + 8	0,41	91,0
	0,59	92,7

К недостаткам конструкции печи следует отнести: 1) плохую герметизацию узла загрузки гранул, 2) отсутствие надежного автоматического регулирования температуры обжига в слое и расхода воздуха, 3) неравномерное распределение газового агента по течению засыпки (расположение слоя гранул ступенеобразное), 4) неравномерность движения материала по газораспределительной решетке (использование тарельчатого разгрузчика).

Для оценки экономической эффективности шахтного способа обжига промпродукта по сравнению с существующим, а также для выяснения характера распределения молибдена по продуктам обжига был снят материальный баланс (табл. 2).

Расчет проведен на сухое вещество. Производительность печи не превышала 503 *кг/м²·сутки* при степени окисления молибдена 96,0%. Для опыта использовались гранулы фракции -15+8*мм*, влажностью 1,09%. Температура обжига в слое колебалась от 590 до 820°С, расход теплоносителя составлял 3-4 *нм³/кг* обожженного продукта.

При обжиге молибденового промпродукта вес огарка и обогащение его по молибдену уменьшаются за счет выгорания летучих веществ и углерода, которые в данном балансе входят в неучтенные потери. Неучтенные потери молибдена составляют 0,7% от исходного, что указывает на экономическую эффективность предлагаемого способа. По данным годовых балансовых отчетов БГМК, потери молибдена в процессе обжига молибденового промпродукта в печи кипящего слоя составляют 3,6%.

Bukeev University

Created by free version of 2PDF

Таблица 2

Материальный баланс обжига молибденового промпродукта

Продукт	Общий вес		Распределение Мо общ	
	кг	*%*	*кг*	*% от исходного*
Загружено молибденового промпродукта	534	100,0	102,2	100,0
Получено:				
1. Огарок				
а) с тарели разгрузчика	459	86,0	92,2	90,2
б) просев из-под решетки	35	6,7	7,3	7,1
2. Пыль газохода	12	2,2	2,0	2,0
3. Неучтенные потери	26	4,9	-	-
Итого:	534	100	101,5	99,3
Невязка, %	-	-	0,7	0,7

Таким образом, использование шахтного способа переработки гранулированного промпродукта сокращает потери молибдена примерно на 3%.

Результаты, полученные при опытно-промышленном содовом выщелачивании полученных огарков, показали, что содержание общего молибдена в отвальных кеках находится в допустимых пределах (1-2%), что свидетельствует об эффективности использования в технологии переработки промпродукта шахтного способа обжига.

Выводы

1. Проведены полупромышленные испытания по обжигу молибденового промпродукта в шахтных печах с конусно-ступенчатым реактором и с наклонной решеткой.

2. Оптимальная температура обжига составляет 800 - 850°С и регулируется количеством воздуха, подаваемого в реакционное пространство печи.

3. Содержание сульфидной серы в промпродукте оказывает решающее влияние на устойчивость процесса обжига. При содержании серы более 23% возникает опасность оплавления гранул.

4. Производительность печи с конусно-ступенчатым реактором по кондиционному огарку 350-400 *кг/сутки* с точки зрения последующего промышленного освоения не может считаться удовлетворительной.

5. Для ведения процесса обжига в тонком слое на наклонной решетке требуются подогрев газового агента до температуры воспламенения промпродукта 450-500°С и предварительная сушка гранул.

6. Для нормального движения материалов в печи более удобна

Created by free version of 2PDF

Buketov University

колосниковая решетка с большим «живым сечением» (30-50%).

7. Точное поддержание теплового режима в слое определяется расходом и температурой газового агента. Для подогрева воздуха наиболее целесообразно использовать электрокалорифер.

8. Снят материальный баланс обжига молибденового промпродукта в шахтной печи с наклонной решеткой. При производительности печи 503 *кг/м^2·сутки* и расходе воздуха 3-4*нм^3/час* степень окисления молибдена составила 96,0%. Потери молибдена в процессе обжига не превысили 0,7%, что примерно на 3% меньше, чем при обжиге промпродукта в печи КС. Пылевынос составил 2% против 50-70%, характерных для работы печи КС. Содержание молибдена в отвальных кеках находится в допустимых пределах.

9. Внедрение шахтной печи для обжига молибденового промпродукта технологически и экономически целесообразно ввиду резкого снижения пылевыноса и безвозвратных потерь молибдена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.И. Меклер, Е.А. Букетов, В.П. Малышев, Б.М. Акимов, Г. Г. Березин, Э.А. Симкин, А.А. Егизаров, М.И. Городецкий. Полупромышленные испытания по обжигу гранулированного некондиционного молибденового концентрата в шахтной печи. Сообщение 1. Цилиндрическая шахтная печь. Высокотемпературные гетерогенные процессы. Труды Химико-металлургического института АН КазССР, том IV, 1967, С. 75.

2. Е.А. Букетов, В.П. Малышев, Л.И. Меклер, Б.М. Акимов, Г. Г. Березин, З.С. Клячева, В.Р. Гантимуров. Гранулирование некондиционного молибденового концентрата. Высокотемпературные гетерогенные процессы. Труды Химико-металлургического института АН КазССР, том IV, 1967, С. 67.

3. Кобаяси Хейсаку. Печь для обжига с наклонными перегородками. Японск. пат. № 22555, 21.11.61.

4. Б.М. Акимов, Е.А. Букетов, Г.Г. Березин, В.П. Малышев, Л.И. Меклер. Полупромышленные и опытно-промышленные испытания сушки джезказганского концентрата в шахтной печи. Высокотемпературные гетерогенные процессы. Труды Химико-металлургического института АН КазССР, том IV, 1967, С. 136.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

А. В. КАЛЯКИНА, А. А. КОЖАКОВА,
Е. А. БУКЕТОВ, А. Н. ПОЛУКАРОВ

РАЗЛОЖЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТ-ИОНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Известно, что в тиосульфате два атома серы не эквивалентны. Наличие сульфидной серы в нем определяет его специфические свойства, напоминающие свойства сернистых водородов. Аналогично сульфидам тиосульфат является сильным восстановителем. Он сравнительно легко окисляется перманганатом, бихроматом, галогенами. Кислородом тиосульфат-ион окисляется крайне медленно. Продуктами окисления его в последнем случае являются сульфит, сульфат и элементарная сера.

В работе [1] отмечается, что окислению тиосульфата в нейтральной среде кислородом предшествует его разложение по уравнению

$$Na_2S_2O_3 \rightarrow S + Na_2SO_3, \qquad (1)$$

после чего сульфит окисляется кислородом до сульфата.

В данной работе излагаются результаты более подробного изучения процесса разложения тиосульфат-иона. Так как заметного разложения тиосульфат-иона при длительном кипячении раствора нами не наблюдалось, мы решили выяснить поведение тиосульфата при повышенных температурах в автоклаве. Опыты по разложению тиосульфата проводились в щелочных и нейтральных растворах.

Разложение тиосульфат-иона в щелочных растворах

Методика проведения опыта заключалась в следующем: к 0,2*н* раствору тиосульфата добавляли определенное количество щелочи и раствор заливали в автоклав из нержавеющей стали емкостью 100 *мл*. Автоклавы для нагрева устанавливали в воздушный термостат. Продолжительность опыта отсчитывали с момента достижения заданной температуры, которая поддерживалась электронным потенциометром. По окончании опыта автоклавы охлаждали водой, а растворы после опытов анализировали на ионы серы по методике Куртенакера [2]. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, степень разложения тиосульфата растет с повышением температуры и щелочности. Продуктами разложения тиосульфата в щелочной среде являются сульфид и сульфит натрия.

Created by free version of 2PDF
Butlerov University

Таблица 1

Результаты опытов по разложению тиосульфата в щелочном растворе (объем раствора 50 *мл*, время 2 *ч*, исходное количество $Na_2S_2O_3$ 1580 *мг*)

T, °C	Концентрация NaOH, *г/л*	Количество образовавшегося $Na_2S_2O_3$, *мг*	Остаточное количество $Na_2S_2O_3$, *мг*	Разложение $Na_2S_2O_3$, %
220	50	185	1280	19
	100	277	1185	25
240	50	270	1170	26
	100	547	1041	34
260	50	335	946	40
	100	644	805	49
280	50	729	633	60
	100	780	570	64

Сульфат- и политионат-ионы в продуктах не обнаружены. Исходя из вышесказанного, разложение тиосульфата в щелочной среде протекает по уравнению

$$3S_2O_3^{2-} + 6OH^- = 4SO_3^{2-} + 2S^{2-} + 3H_2O. \quad (2)$$

Первоначально тиосульфат разлагается по уравнению (1), а затем наступает реакция диспропорционирования серы в щелочи

$$3S^\circ + 6OH^- = 2S^{2-} + SO_3^{2-} + 3H_2O. \quad (3)$$

Ниже приведены результаты термодинамического анализа процесса разложения тиосульфата в щелочной среде, которые согласуются с экспериментальными данными:

T, °C	25	150	200	220	240
ΔZ^0_T, *кдж/моль*	+1,422	-3,76	- 6,15	- 6,69	- 7,95

Опыты по изучению кинетики разложения тиосульфат-иона в щелочной среде проводили в автоклаве емкостью 300 *мл* с водоохлаждаемым пробоотборником. Пробы объемом 6-7 *мл* отбирали через определенный промежуток времени. Контроль за процессом осуществлялся по убыли концентрации тиосульфат-иона

Из рисунка 1 и таблицы 2 следует, что скорость разложения тиосульфата с повышением температуры возрастает. Ввиду того, что зависимость логарифма концентрации тиосульфат-иона от времени (рис.1) при

Created by free version of 2PDF

Buketov University

рассматриваемых температурах графически изображена в виде прямой, константы скорости рассчитывались по уравнению для реакций первого порядка.

$$K = \frac{1}{T} \ln \frac{C_0}{C}$$

Таблица 2

Результаты опытов по разложению *тиосульфата в зависимости от продолжительности опыта* (объем раствора 200 *мл*, концентрация NaOH 50 *г/л*; исходное количество $Na_2S_2O_3$ 32 *мг/мл*)

t, °C	Продолжительность опыта *мин*	Остаточное количество $Na_2S_2O_3$, *мг/мл*	Количество образовавшегося $Na_2S_2O_3$, *мг/мл*	Константа скорости	Разложение $Na_2S_2O_3$, %
220	Начало опыта	32		$1,24 \cdot 10^{-3}$	
	30	30,7	2,1		3,9
	60	29,5	4,32		7,6
	90	28,6	5,04		10,5
	120	27,5	5,27		14
	150	26,5	6		20,9
	180	26,2	7,05		21,3
240	Начало опыта	31,6	2,65	$1,92 \cdot 10^{-3}$	1,3
	30	29,4	3,94		8,2
	60	27,4	7,6		14,5
	90	26,0	8,0		18,8
	120	24,7	9,85		22,2
	150	23,85	10,9		25,5
	180	23,3	11,05		27,2
	210	23,2	12,15		27,5
260	Начало опыта	28,7	4,05	$3,42 \cdot 10^{-3}$	10,3
	20	27,67	9,05		13,7
	40	24,7	10,8		22,8
	60	21,5	11,9		32,8
	90	20,7	14,7		35,3
	120	17,2	15,4		46,2
	180	16,0	18,4		50,0

Скорость реакции разложения тиосульфат-иона в щелочной среде в зависимости от температуры, представленная в виде логарифмической (рис. 2) зависимости (lgK от 1/T), может быть выражена математической формулой на основании уравнения Аррениуса. Значения коэффициентов уравнения Аррениуса найдены равными A = -2380 и B = 0,89. Температурная зависимость константы скорости реакции разложения тиосульфата в щелочной среде выражается уравнением

$$\lg K = \frac{-2380}{T} - 0,89 \cdot$$

Created by free version of 2PDF

Buketov University

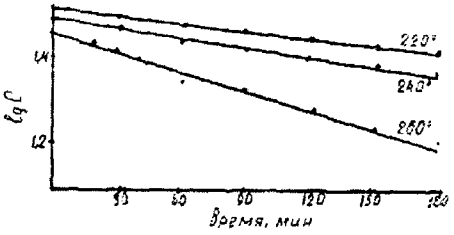


Рис. 1. Зависимость логарифма концентрации тиосульфат-иона от времени для реакции разложения его в щелочной среде

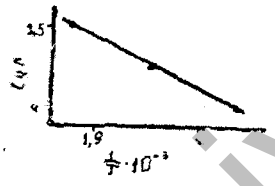


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры для реакции разложения тиосульфат-иона в щелочной среде.

Энергия активации, вычисленная графо-аналитическим методом, для рассматриваемых температур равна 46,816 *кдж/моль*. Разложение тиосульфат-иона в щелочной среде при повышенных температурах (2) лимитируется реакцией (1), так как реакция (3) сравнительно быстро проходит даже в обычных условиях.

Разложение тиосульфат-иона в нейтральной среде

Опыты по разложению тиосульфат-иона в нейтральной среде проводились по вышеописанной методике. Как показывают данные таблицы 3, степень разложения в нейтральной среде также растет с повышением температуры. Так, при 280°С и продолжительности 2 часа тиосульфат полностью разлагается. Однако продуктами разложения тиосульфата в этом случае являются сульфид, сульфат и элементарная сера. Сульфит-ион в продуктах разложения отсутствует. Разложение тиосульфата в нейтральной среде идет по уравнению:

$$2S_2O_3^{2-} + 2H_2O = 2SO_4^{2-} + S^{2-} + S^0 + 4H^{1+} \quad . \qquad (4)$$

Различие в химизме разложения тиосульфат-иона в нейтральных и щелочных растворах, по-видимому, можно объяснить аналогичным поведением политионатов натрия.

По данным работ [3-8], политионаты в щелочной среде разлагаются с образованием сульфита, а в нейтральной – сульфата натрия.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Таблица 3

Результаты опытов по разложению тиосульфата в нейтральной среде (объем 50 *мл*, время 2 *ч*; исходное количество $Na_2S_2O_3$ 1580 *мг/мл*)

t, °C	Количество образовавшегося Na_2SO_4, *мг/мл*	Остаточное количество $Na_2S_2O_3$, *мг*	Разложение $Na_2S_2O_3$, %
220	64,5	722	54,3
240	199	577	73,4
260	227	116	92,66
280	313,5	нет	100

Так, например, тритионат разлагается по уравнениям:

$$2S_3O_6^{2-} + 6OH^- = S_2O_3^{2-} + 4SO_3^{2-} + 3H_2O \qquad (5)$$

и

$$2S_3O_6^{2-} + H_2O = S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + 2H^+. \qquad (6)$$

Тиосульфат-ион, являясь простейшим представителем политионатов, отличается от них значительно большей устойчивостью. Разлагается он, как показывают экспериментальные данные, только при повышенных температурах.

Выводы

1. Установлено, что тиосульфат-ион разлагается при повышенных температурах в щелочных растворах с образованием сульфид- и сульфит-ионов, а в нейтральной среде – с образованием элементарной серы, сульфид- и сульфат - ионов.

2. Изучена кинетика разложения тиосульфат-иона в щелочных растворах, найдена энергия активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.А. Щукарев, Е.М. Киреева-Тузулахова. Окисление сульфида и гидросульфида натрия. «Ж. общ. хим.», 1931, т. I. вып. 8-9.

2. Kurtenaeker A., Joldbach. E – «Z. anorg. u. allg. Chemie», 1927, PP. 148, 51, 148, 256.

3. Я.И. Зильберман, Ф.М. Фридман. Влияние ионов водорода на направление процессов. «Ж. общ. хим.», 1940, X, С. 347.

4. А.И. Бродский. Теория политионатов Д.И. Менделеева и ее подтверждение в новых исследованиях. «Успехи химии», 1954, XXIII, 5, С. 615.

5. В.И. Зелионкайте. Исследование в области кислородных соединений

Created by free version of 2PDF
Buketov University

селена. Автореферат диссертации. Вильнюс, 1964.
6. Д.И. Менделеев. Основы химии. Т. II. М. – Л., ГИХ, 1947, С. 513.
7. Kurtenaeker A., Kaufmann M. – «Z, anorg. u. allg. Chemie», 1925, PP. 148, 51; 148, 256.

Buketov university
Created by free version of 2PDF

М. З. УГОРЕЦ, А. ТЕН, Е. А. БУКЕТОВ

ОБ ОЧИСТКЕ ГАЗОВОЙ СЕРЫ

Основными примесями газовой серы являются мышьяк, содержание которого лимитируется ГОСТом, селен и теллур. Они содержатся в количестве 0,3-0,6, 0,03-0,05 и 0,01-0,02%, соответственно. Судя по литературным данным [1-7], мышьяк в газовой сере присутствует в виде три- и пятисульфида, а селен и теллур, по-видимому, образуют с серой смешанные молекулы.

Хотя промышленности нужна сера, очищенная от примесей, в особенности от мышьяка, существующие методы очистки ввиду несовершенств до сих пор не нашли практического применения.

Известные методы очистки газовой серы разделяются на физические и химические. Из физических методов наиболее изучена и освоена ректификация. В 1958-1966 гг. появились сообщения [8-10] об успешной работе ректификационной колонны фирмы INCO для очистки серы от селена с 0,15 до 0,0005%. При этом получался концентрат, содержащий 20% селена. На Медногорском медно-серном комбинате проведено исследование [11] по очистке газовой серы на ректификационной колонне с 28 провальными тарелками. Колонна работала с производительностью 3,5 *т/сутки* (по проекту 10 *т/сутки*). Содержание селена и мышьяка в дистилляте колебалось в пределах 0,003-0,007% каждого. Кубовый остаток содержал до 0,1% селена, 5% мышьяка и 0,1% золы.

Известен способ [12], согласно которому используется электрическое поле высокого напряжения (60 000 *в*) для осаждения при 150°С на электродах загрязнений из серы. Проверка адсорбции примеси селена в сере на активированных углях [13] при 250-470°С не дала положительных результатов.

Из химических методов наиболее известен способ извлечения примесей из расплавленной серы. На заводе Рио-Тинто (Локкен, Норвегия) суспензия извести прокачивается циркуляционным насосом через расплавленную серу. При этом гидроокись кальция реагирует с мышьяком по следующей ориентировочной реакции:

$$4Ca(OH)_2 + As_2S_5 + 2S_2 \rightarrow Ca_3As_2S_8 + CaSO_4 + 4H_2O.$$

Расход негашеной извести составляет 1,8-2,2*г* на 1*г* мышьяка (теоретический расход 1,47*г*). За 2 часа циркуляции содержание мышьяка в сере снижается от 1,5-2 до 0,001%. Способ применяется на заводе с 1928 г.

Подобная технология очистки серы в промышленном масштабе

Created by free version of 2PDF
Buketov University

была испытана на Медногорском медно-серном комбинате. В качестве аппарата был применен горизонтальный автоклав - вашер из хромистой стали с горизонтальным перемешивающим устройством. Аппарат работал при 120-125° и давлении 2,4 *атм.* За 30 *мин* контакта серы с раствором содержание мышьяка понижалось до 0,01%. Позже А.В. Авдеева и А.А. Бурба еще раз подтвердили возможность очистки серы от мышьяка известковым молоком [14], а также растворами соды и едкого натра. М.А. Менковский и С.И. Голянд [15] предложили обрабатывать расплавленную серу раствором окиси магния; содержание мышьяка, по их данным, снижалось с 0,1 до 0,01%. Предлагалось также извлекать примеси из серы растворами хлористого магния [16], сульфата или карбоната аммония [17] и др.

По методу Льюиса [18] серу обрабатывают хлором или хлористой серой (S_2Cl_2) и далее водяным паром. Исходя из предположения, что, поскольку в ряду халькогенов энергия связи галоидов увеличивается с увеличением атомного веса $\Delta H(Se_2Cl_2)$ =22,15 *ккал/моль,* $\Delta H(S_2Cl_2)$ =17,66 *ккал/моль),* хлориды селена, а также теллура и мышьяка отгоняются. Сведений о промышленном использовании этого метода нет.

Анализируя известные методы очистки газовой серы, нельзя не прийти к выводу, что аппаратурное оформление их сложно и громоздко. Химические методы обработки расплавленной серы водными суспензиями предполагают к тому же очистку растворов больших объемов.

Намечая новые пути очистки серы, мы исходили из предположения о возможности связывания примесей серы в химические соединения с окислами ряда металлов (например, кальция, цинка, меди, железа и других) или солями (например, содой, сульфатом натрия, хлоридами кальция и натрия и др.).

Первые поисковые опыты дали вполне обнадеживающие результаты. Навески серы с окислами выдерживались при температуре 250°С в фарфоровом тигле при небольшом доступе воздуха (без воспламенения). В течение часа сера отгонялась. Остатки, по данным полуколичественного спектрального анализа, содержали до 10% мышьяка и 0,1% теллура. Следовательно, мышьяк и опыты по получению чистой серы были проведены частично теллур концентрируются в остатке.

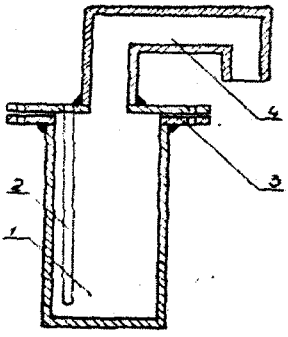
Систематические тремя путями: 1) введением добавок в расплавленную серу с последующей отгонкой и конденсацией последней; 2) адсорбцией примесей гранулированными адсорбентами из паров серы; 3) перемешиванием жидкой серы с добавками с последующим отстаиванием. Большее внимание уделено отгонке серы из расплава ее с добавками.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Методика и результаты исследования

Очистка газовой серы методом отгонки проведена на дистилляционных установках периодического действия, изготовленных из кварца (емкость 80 *г* серы) и из нержавеющей стали (емкость 100 *г* и 500 *г* серы). Схема одной из установок представлена на рисунке.



Дистилляционная установка на 100 *г* серы. *1* — реактор; *2* — карман для термопары; *3* — прокладка асбестовая; *4* — конденсатор.

Опыты проводили следующим образом. Серу нагревали до температуры 120-140°С, загружали добавки и перемешивали 5-10 *мин.* После подсоединения конденсатора серу нагревали до кипения. Сконденсировавшуюся жидкую серу принимали в стеклянные стаканы с водой по фракциям. Началом опыта считали достижение температуры кипения смеси, а концом опыта – прекращение стекания серы с конденсатора в приемник. Высушенную серу измельчали и анализировали на мышьяк и селен.*

Результаты опытов на кварцевой установке представлены в таблице 1. Цель их – принципиальная оценка возможности получения чистой серы и эффективности добавок.

Приведенные результаты показывают, во-первых, эффективность добавок и возможность получения серы, отвечающей первому сорту по содержанию мышьяка, и, во-вторых, различную связывающую способность по отношению к мышьяку таких добавок, как сода и сульфат натрия.

Результаты опытов на дистилляционной установке из нержавеющей стали емкостью 100 *г* показаны в таблице 2.

Представленные опыты свидетельствуют об эффективности всех опробованных добавок (окислы кальция, меди, цинка, железа и сода). Однако наилучшие результаты получены в случае соды и окиси меди.

---

* Анализы выполнены по методикам ММСК, ГОСТу 127-64, руководству [19] и работам [20-21]. Аналитические работы выполнены Р.А. Ибраевой, М.Г. Плошкиной, М.А. Токаренко, К. Рустембековым, рентгенофазовый анализ – Б.А. Джиренчиным.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В дальнейшем были поставлены опыты на установке емкостью 500*мл* с применением в качестве добавок соды, окислов цинка, кальция, меди, сульфатов натрия и никеля, поташа. Некоторые результаты приведены в таблице 3.

Наилучшей из проверенных добавок оказалась сода. Содержание селена и теллура в данном остатке показывает, что селен практически не отделяется, содержание же теллура в отогнанной сере уменьшается примерно в 2 раза. Донные остатки опытов № 64, 65, 71, 74, 78 (табл. 3) анализировали рентгенофазовым методом. Остаток опыта № 64 рентгеноаморфен. Межплоскостные расстояния других остатков не удалось идентифицировать по известным справочным таблицам.

Адсорбционный метод очистки газовой серы испытан на кварцевой установке, состоящей из трех основных частей: кипятильника серы, насадки из гранулированных окислов и конденсатора чистой серы. Опыты проведены при температурах 350-450°С на гранулах окиси цинка и кальция. Гранулы соды получить не удалось, а окись меди полностью поглощала серу. Результаты приведены в таблице 4.

Вышеуказанный метод также позволяет снизить содержание мышьяка до предусмотренного ГОСТом для 1-го сорта. Метод очистки газовой серы отстаиванием расплава в присутствии добавок не дал положительных результатов. Расплав хорошо отстаивался в течение 3-4 часов при 120-140°С, но содержание мышьяка в сере лишь в случае окиси меди понизилось до 0,36%, в остальных равнялось исходному (0,48%).

Обсуждение результатов

Результаты приведенных опытов показывают, что с помощью возгонки в присутствии добавок, а также адсорбции из газовой фазы возможно довести содержание мышьяка до норм, предусмотренных ГОСТом 127-64 для 1-го сорта.

Принципиальное значение имеют опыты, представленные в таблице 1. В опытах № 107, 108 (без добавок) вторые фракции серы содержат мышьяка более 0,02%, что приблизительно соответствует известному коэффициенту разделения в системе сера-мышьяк [11]. В опытах № 109, 110 с добавкой соды обе фракции содержат около 0,001 %

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Таблица 1

Очистка газовой серы от мышьяка на дистилляционной кварцевой установке.
Исходное содержание мышьяка в сере 0,48%

№ опыта	Загружено		Получено						Донный остаток		
	Серы, г	Добавки, г	Очищенная сера						Выход		Содержание мышьяка
			I фракция			II фракция					
			As, % (хим. анализ)	As, % (спектр. анализ)	Вес очищенной серы, г	As, % (хим. анализ)	As, % (спектр. анализ)	Вес очищенной серы, г	г	%	
107	80	-	0,007	0,004	33,4	0,012	0,027	35,4	5,9	7,4	8,0
108	80	-	0,007	0,004	30,0	0,023	0,027	37,2	8,0	10,0	5,8
109	78,4	1,6 г Na_2CO_3	0,001	0,003	30,2	0,001	0,006	37,2	7,5	9,4	6,9
110	78,4	1,6 г Na_2CO_3	0,001	0,001	37,0	0,001	0,003	29,5	8,8	11,0	5,4
111	78,4	1,6 г Na_2SO_4	0,001	Не опр.	30,0	0,010	Не опр.	35,0	9,0	11,2	Не опр.
112	78,4	1,6 г Na_2SO_4	0,002	Не опр.	31,0	0,005	Не опр.	31,5	10,5	10,5	Не опр.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Таблица 2

Очистка серы на дистилляционной установке емкостью 100 *г*. Содержание мышьяка в исходной сере 0,40%, селена 0,044%. Содержание селена в отогнанной сере 0,035-0,045%

№ опыта	Исходная смесь				Содержание As в очищенной сере, %			Вес донного остатка, г	Содержание As в остатке, %	
	Сера		Добавка		Фракции					
	Вес, г	В ней мышьяка, г	Вес, г	наименование	I	II	III		%	г
20	98	0,39	2	CaO	0,001	0,004	0,04	4,69	6,50	0,30
21	98	0,39	2	CuO	0,001	0,001	0,0036	6,14	5,70	0,35
22	98	0,39	2	ZnO	0,007	0,009	0,065	6,04	6,15	0,37
30	98	0,39	2	Fe_2O_3	0,002	0,004	0,044	4,25	6,32	0,27
29	98	0,39	2	Na_2CO_3	0,001	0,005	0,006	4,27	9,30	0,39
37	99	0,39	1	CuO	0,001	0,006	0,007	1,80	Не опр.	Не опр.
35	99	0,39	1	ZnO	0,007	0,001	0,020	2,12	14,00	0,30
32	100	0,40	-	-	0,047	0,019	0,013	0,22	9,60	0,02

Таблица 4

Адсорбционный метод очистки газовой серы от мышьяка. Навеска исходной серы 80 *г*. Исходные гранулы: окись цинка 103 *г*, высота *насадки 120 мм*; окись кальция соответственно 43 *г* и 140 *мм*

№ опыта	Температура насадки, °С	Адсорбент	Вес гранул после опыта, г	Вес очищенной серы, г	Содержание мышьяка, %	
					в очищенной сере	в гранулах
44	350	ZnO	112	65	0,003	0,262
46	400	ZnO	119	65	0,007	0,180
47	450	ZnO	127	64	0,004	0,165
48	400	CaO	57	57	0,006	0,211
49	450	CaO	50	69	0,01	Не опр.

% мышьяка, что соответствует коэффициенту разделения 400-500. Следовательно, в присутствии соды давление пара мышьяка значительно понижается, что, по-видимому, объясняется образованием в расплаве серы натриевых соединений мышьяка, например, типа тиоарсенатов. Добавка сульфата натрия также позволяет отделять мышьяк, однако коэффициент разделения ниже:сера содержит до 0,01% мышьяка. Природа действия сульфата менее ясна.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Опыты, проведенные на установках из нержавеющей стали (табл. 2 и 3), свидетельствуют о возможности достаточно глубокой очистки серы от мышьяка. Для всех опытов характерно увеличение содержания мышьяка в конденсирующейся по ходу процесса сере и в третьей фракции по мере уменьшения выхода донного остатка. Анализ приведенных данных показывает, что наилучшие результаты получаются при введении карбоната натрия. Лишь в этом случае во всех фракциях серы содержание мышьяка менее 0,01%, но зависит от выхода донного остатка (опыты № 65-70). При выходе остатка 2-3% содержание мышьяка достигает 0,006-0,008%, при 4-5% – 0,001-0,003%. Достаточная эффективность очистки получена при введении 1-2% соды. Введение окислов дает менее удовлетворительные результаты. Третья фракция обычно содержит более0,01% мышьяка, но эти результаты получены при весьма низком выходе остатка (опыты №71-79) – 1-3%. Данные остатки содержат от 7 до 18% мышьяка в зависимости от выхода. По результатам рентгенофазового анализа не удалось выяснить основные соединения остатка. Основная масса его рентгеноаморфна (опыт № 64).

Результаты анализов показали, что при изученных условиях сера от селена не очищается. По содержанию теллура в донном остатке можно заключить, что в случае опытов с содой содержание его в очищенной сере уменьшается примерно в два раза.

Выводы

1. Показана возможность очистки серы от мышьяка на основе образования устойчивых соединений последнего с некоторыми окислами и солями.

2. Методы отгонки серы из расплава, содержащего окислы или соли, и адсорбции примесей гранулированными окислами при пропускании паров серы позволяют снизить содержание мышьяка в сере до предусмотренных ГОСТом для первого сорта.

3. Метод дистилляции исследован более остальных. Наилучшей способностью к связыванию мышьяка обладает сода. Добавка 1-2% соды к расплаву, из которого при температуре кипения отгоняется сера, позволяет получить серу первого сорта с выходом 95-97% и оставить в донном остатке мышьяк с содержанием его до 7-18%.

4. Проведенное исследование не дало положительных результатов по очистке серы от селена и теллура.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Таблица 3

Результаты опытов на установке емкостью 500 *г (хим. анализ).* Содержание мышьяка в исходной сере 0,48%, селена 0,044%, теллура 0,015%

№ опыта	Загружено				Содержание As в отогнанной сере, %			Донный остаток					
	S, *г*	Добавка			Фракции			Выход			Содержание, %		
		вид	%	*г*	I	II	III	*г*	*г*, за вычетом добавки	%, за вычетом добавки	As	Se	Te
64	700	-	-	-	0,006	0,001	0,011	13,5	13,5	1,92	25,0	0,26	0,28
65	495	Na_2CO_3	1	5	0,001	0,001	0,008	19,5	14,5	2,90	16,0	0,13	0,18
66	490	»	2	10	0,001	0,001	0,002	22,5	12,5	2,50	11,3	0,008	0,12
67	485	»	3	15	0,001	0,001	0,001	39,9	24,9	8,00	6,1	0,08	0,13
69	495	»	1	5	0,001	0,001	0,006	15,6	10,6	2,10	12,6	0,08	0,11
69	490	»	2	10	Не опр.	0,001	0,003	28,6	18,6	3,70	8,8	0,11	0,11
70	485	»	3	15	»	0,001	0,001	33,4	18,4	3,70	7,1	0,07	0,08
71	495	ZnO	1	5	0,002	0,008	0,020	17,8	12,8	2,55	13,3	0,08	0,14
74	495	CaO	1	5	Не опр.	0,006	0,036	12,1	7,1	1,42	18,8	0,17	0,08
75	490	CaO	2	10	»	»	0,028	22,4	12,4	2,45	18,6	0,07	
77	495	CuO	1	5	»	0,001	0,015	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
81	495	Na_2SO_4	1	5	»	Не опр.	0,022	11,7	6,7	1,35	18,9	0,20	0,18
83	495	лки и/ст	1	5	»	»	0,033	17,6	12,6	2,50	15,4	0,10	0,17

Buketov University

Created by free version of 2PDF

ЛИТЕРАТУРА

1. М.А. Менковский. Природная сера. М., Госхимиздат, 1949, С. 168.

2. Ringer W.E. Смешанные кристаллы серы и селена. «Z. anorg. Chem.», 1902, 32, P. 183.

3. А.Ф. Капустинский, Ю.М. Голутвин. О новых соединениях серы, селена и йода. «Ж. общ. хим.», 1947, 17, № 11, С. 2010.

4. А.И. Соклаков, В.В. Илларионов. Смешанные молекулы сера-селен в конденсированных фазах. «Ж. неорг. хим.», 1961, I 1 № 6, С. 1761.

5. Fergusson I.E., Pratt G.M., Robley G.A., Wilkins C.I. Твердые растворы селен-сера. «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1962, 24, № 2, P. 157.

6. В.В. Илларионов, Л.М. Лапина. Ассоциационные состояния селена в газовой фазе. «Докл. АН СССР», 1957, 114, № 5, С. 1021.

7. Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый. Теллур и теллуриды. М., «Наука», 1966, С. 233.

8. Никелевый процесс прокладывает дорогу дистилляции серы. «Chem. Engng.», 65, № 7, С. 61.

9. Основы металлургии, т. 4. М., «Металлургия», 1976, С. 531.

10. Патент США № 2961 301, 22. 11. 1960.

11. М.А. Платков. Исследование процесса очистки газовой серы от селена и мышьяка методом ректификации. Автореферат диссертации. М., НИУИФ, 1966.

12. Патент Англии № 478230, 4. 5. 1936.

13. Д.М. Чижиков, О.В. Альтшулер, Г.М. Звиададзе. Об адсорбции селена на активированных углях. «Ж. физ. хим.», 1956, 30, С. 220.

14. А.В. Авдеева, А.А. Бурба. Очистки газовой серы от мышьяка известковым молоком. «Хим. пром.», 1959, № 6, С. 501.

15. М.А. Менковский, С.И. Голянд. Авт. свид. № 80531 от 5. 10. 1948. «Бюлл. изобрет.», 1950, № 3, С. 15.

16. Германский патент № 603788, 1933.

17. Патент США № 1967874, 1932.

18. Германский патент № 576251, 1931; цит. по [11].

19. С.Ю. Файнберг, Н.А. Филиппова. Анализ руд цветных металлов. М., Госхимиздат, 1963, С. 289.

20. А.Н. Полукаров, М.Махметов. Определение мышьяка и теллура в газовой сере. Настоящий сборник, С. 105.

21. Е.Х. Земская. О методах определения мышьяка в сере. «Кокс и химия», 1966, № 2, С. 49.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том X

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗНЫХ, МАРГАНЦЕВЫХ И ХРОМИТОВЫХ РУД КАЗАХСТАНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1969

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборнике рассматриваются вопросы подготовки руд к металлургическому переделу, интенсификации доменного производства, получения новых сплавов для раскисления стали и результаты их применения в промышленности.

Сборник рассчитан на инженерно-технических и научных работников предприятий черной металлургии.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
В. К. Грузинов (ответственный редактор),
А. А. Акбердин (ответственный секретарь),
С. Д. Топорков, С. И. Лаппо,
С. М. Тлеугабулов, Т. Д. Такенов.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Г. В. МЕДВЕДЕВ, Е. Ф. СВАДКОВСКАЯ, С. И. ЛАППО,
В. К. ГРУЗИНОВ, Е. А. БУКЕТОВ, В. В. БОРОВИЧЕНКО,
М. И. ДРУИНСКИЙ, Н. В. РУКАВИШНИКОВ,
С. С. ЧЕРЕМНОВ, А. А. ГРАБЕКЛИС

ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ОПЫТНЫЕ ПЛАВКИ СПЛАВА АХС (АЛЮМИНИЙ-ХРОМ-КРЕМНИЙ) ИЗ БЕДНОЙ ХРОМОВОЙ РУДЫ И ЭКИБАСТУЗСКОГО УГЛЯ

Производство всех видов хромовых ферросплавов основано на применении богатых хромовых руд с содержанием окиси хрома не ниже 45%. Практически единственным источником хрома для ферросплавной промышленности служит Донское месторождение хромовых руд (Актюбинская область). Руды этого месторождения с содержанием окиси хрома менее 45%, добываемые попутно с богатыми рудами, в ферросплавной промышленности в настоящее время не используются и складируются отдельно. В дальнейшем предполагается их переработка методами обогащения на хромистые концентраты, пригодные для производства ферросплавов по существующим технологическим схемам. Однако дополнительные переделы – обогащение руд и окускование полученных концентратов – неизбежно приведут к увеличению себестоимости сплавов.

В химико-металлургическом институте разрабатывается другая схема использования бедных хромовых руд. Методом бесшлаковой плавки в руднотермической печи при полном восстановлении всех окислов руды можно получить комплексный сплав алюмосиликохром (АХС). В качестве восстановителя используют высокозольный экибастузский уголь, зола которого служит дополнительным источником для получения в сплаве алюминия и кремния.

Термодинамический анализ восстановительных процессов [1] показывает, что в присутствии Cr_2O_3 облегчается восстановление окислов SiO_2 и Al_2O_3.

Для подтверждения результатов, полученных расчетным путем, были проведены опыты по определению начала температуры восстановления алюминия. Для опытов использовали шихту для получения сплава АХС, т.е. бедную хромовую руду с содержанием Cr_2O_3 39,3% и экибастузский уголь зольностью 35,7%.

Пробу шихты выдерживали при температурах 1600, 1700, 1800, 1900, 2000°С в течение 40 минут. Из полученных спеков после охлаж-

Bukeev University
Created by free version of 2PDF

ления отбирали металл (в виде корольков), который анализировали на содержание алюминия, кремния и хрома.

Таблица 1

Зависимость содержания алюминия в металле от температуры нагрева шихты

Температура нагрева шихты, С°	Химический состав металла		
	Al	Si	Cr
1600	0.70	-	-
1700	4.66	18.13	43.50
1800	5.60	18.57	45.00
1900	8.13	18.84	40.30
2000	9.77	19.22	36.60

Из таблицы 1 следует, что в шихте, составленной из расчета получения сплава АХС, алюминий начинает восстанавливаться уже при температуре 1600°С, т.е. значительно более низкой, чем в шихте из чистого глинозема.

В шихте на получение сплава АХС, кроме перечисленных выше окислов, присутствует до 10% MgO. Получение магния карботермическим восстановлением основано на реакции прямого восстановления окиси магния углеродом [2,3]:

$$MgO + C \leftrightarrow Mg + CO.$$

Эта реакция обратима и идет вправо только при высокой температуре, порядка 2000°С [2, 3, 4]. Благодаря высокой упругости паров магния ($t_{кип}$ 1107°С) содержание его в сплаве АХС не превышает 1 %.

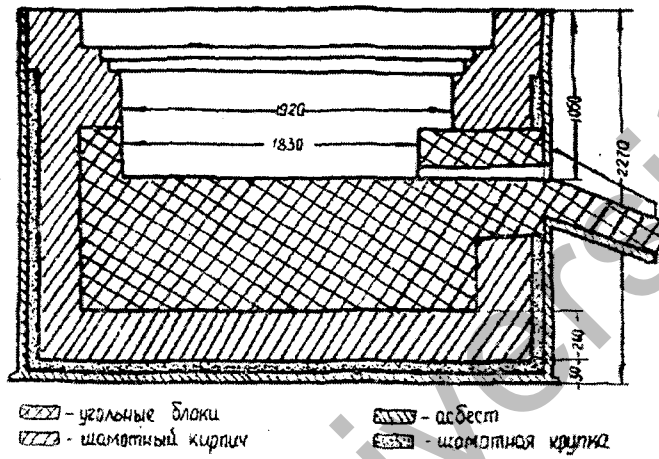
Поэтому примеси окислов магния в шихте для выплавки алюмосиликохрома являются нежелательными. Согласно расчету теплового баланса выплавки сплава АХС, на восстановление и испарение магния расходуется 12-16% тепла от общего прихода.

Разработанная в лабораторных условиях технология выплавки сплава АХС [5] была испытана в полупромышленном масштабе.

Полупромышленные опытные плавки по получению сплава АХС из бедной хромовой руды и высокозольного экибастузского угля проведены на трехфазной электропечи Ермаковского завода ферросплавов. Печь оборудована трансформатором типа ЭТМН-1600/10 мощностью 1200*ква*. Низкая сторона трансформатора имеет 36 ступеней напряжения в интервале 39,4-203*в*.

Эскиз футеровки ванны печи показан на рисунке. Рабочее пространство ванны печи выполнено из угольных блоков, теплоизоляция из шамотового кирпича, магнезитового порошка и асбеста.

Created by free version of 2PDF
Bukrey university



Футеровка печи ОКБ-616 экспериментального цеха ЕЗФ

Проведена одна серия опытных плавок. Шихту на получение сплава АХС составляли из расчета полного восстановления всех окислов руды и золы угля его углеродом. При расчете шихты предполагали, что окисление углерода кислородом воздуха предотвращается летучими угля. Шихтовые материалы измельчались до фракции +8-40 *мм*.

Химический состав руды и угля приведен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав руды и угля

Материал	Химический состав, %									
	Cr_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	$Fe_{общ}$	P	A	W	V
Хромовая руда	40,68	14,2	5,45	21,5	3,0	7,85	0,085	-	-	-
Экиба-стузский уголь	-	-	-	-	-	-	-			
Зола угля	-	56,0	28,00	3,0	-	3,00		40,8	3,8	20,4

В целях подбора оптимального напряжения выплавку сплава АХС проводили на 39,4, 42,9 и 47,1*в* при силе тока 7 *кА*. Плавки начали на напряжении 39,4 *в*. Вначале процесс шел холодно, металл на выпуске выходил медленно. Погружение электродов в шихту составляло 400-

Created by free version of 2PDF
BuketovUniversity

450 *мм*. Суточная производительность была равна 700 *кг*. Отличительной особенностью процесса получения сплава АХС являлось отсутствие самосхода шихты, что приводило к ее перегреву и резким обвалам. Через двое суток было установлено напряжение 42,9 *в*. Процесс плавки несколько улучшился. Выход металла за сутки вырос до 900 *кг*. Ванна печи разогрелась, колошник стал гореть ровнее. Металл выходил более горячим. Температура металла на выпуске по замеру оптическим пирометром составляла 1750°С. На напряжении 47,1 *в* проработали 6 суток. На этом напряжении вокруг электродов появились зоны самосхода шихты. Уменьшился перегрев шихты на поверхности колошника, газовыделение стало равномерным. Выход металла за сутки достиг 1300 *кг*.

Таблица 3

Основные технические показатели получения сплава АХС

Наименование показателя	Ед. изм.	Показатель
Время работы	*Сутки*	11,0
Количество выпусков	*шт*	109
Израсходовано шихтовых материалов:		
хромовой руды	*т*	22,867
экибастузского угля	*т*	25,500
Количество полученного сплава	*т*	11,655
Состав сплава*:		
хром	%	42,6
кремний	%	21,4
алюминий	%	7,8
Переход в сплав*:		
хрома	%	88,4
кремния	%	66,7
алюминия	%	45,6
Расход на одну тонну сплава*:		
руды	*т*	2,0
угля	*т*	1,70
электроэнергии	*квт·ч*	9900
*Подсчитано по балансовому периоду плавок		

Средние технические показатели плавок приведены в таблице 3. Некоторое снижение извлечения в сплав хрома, кремния и алюминия по сравнению с лабораторными опытными плавками объясняется кратковременностью опытных плавок и изменением соотношения площадей колошника и электродов.

Серия плавок сплава АХС продлилась 11 суток. В целом процесс шел удовлетворительно, но оптимальные технологические параметры процесса не отработаны из-за недостаточной продолжительности опытной кампании.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Выплавленный сплав АХС испытывается при производстве хромистых сталей на Серовском и Златоустовском металлургических заводах.

Выводы

1. В шихте, составленной на получение сплава АХС, алюминий начинает восстанавливаться при температуре значительно более низкой, чем из чистого глинозема.

2. Опыты, проведенные в полупромышленной электропечи Ермаковского завода ферросплавов, показали принципиальную возможность получения сплава АХС непрерывным бесшлаковым способом из бедных хромовых руд и высокозольных экибастузских углей.

3. При выплавке сплава АХС переход основных компонентов шихты в сплав составил для хрома 88,4%, кремния – 66,4%, алюминия – 45,6%.

4. Применение в качестве шихтовых материалов низкосортных бедных руд и высокозольных углей должно обеспечить низкую себестоимость сплава АХС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.Ф. Свадковская, Г.В. Медведев, В.К. Грузинов, С.И. Лаппо. Получение алюмосиликохрома (сплава АХС) из бедных донских хромовых руд и высокозольных экибастузских углей. «Комплексная переработка руд черных металлов Казахстана». Алма-Ата, т. VI, 1968.

2. М.А. Эйдензон. Металлургия магния и других легких металлов. М., «Металлургия», 1964, С. 168.

3. А. И. Беляев, Н.С. Грейвер. Основы металлургии. Т. III. М., 1963, С. 224.

4. Hurd D. Патент США № 2469879, 1949.

5. Е.Ф. Свадковская, Г.В. Медведев, В.В. Михайлов, Т.Г. Габдуллин. Получение рафинированного феррохрома на базе алюмосиликохрома, выплавленного из рядовой донской хромовой руды экибастузского угля. Труды Всесоюзного совещания ферросплавщиков. М., Металлургиздат, 1963, С. 99.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Г. В. МЕДВЕДЕВ, С. И. ЛАППО, Е. А. БУКЕТОВ,
В. К. ГРУЗИНОВ, Т. Г. ГАБДУЛЛИН, Т. Д. ТАКЕНОВ,
В. В. БОРОВИЧЕНКО, М. И. ДРУИНСКИЙ,
Н. В. РУКАВИШНИКОВ С. С. ЧЕРЕМНОВ,
А. А. ГРАБЕКЛИС

ПОЛУПРОМЫШЛЕННЫЕ ОПЫТНЫЕ ПЛАВКИ СПЛАВА АМС (АЛЮМИНИЙ-МАРГАНЕЦ-КРЕМНИЙ) ИЗ ДЖЕЗДИНСКОЙ И КАРАЖАЛЬСКОЙ МАРГАНЦЕВЫХ РУД И ЭКИБАСТУЗСКОГО УГЛЯ

Лабораторией металлургии ферросплавов Химико-металлургического института АН Казахской ССР на протяжении ряда лет проводятся работы по получению комплексного сплава АМС (алюминий-марганец-кремний) из бедных марганцевых руд Казахстана и применению его при производстве стали и ферросплавов.

Разработанная технология выплавки комплексного сплава АМС из бедных марганцевых руд имеет следующие достоинства:

1) для производства комплексного алюмокремнистого сплава с марганцем используются бедные необогащенные марганцевые руды;

2) в качестве восстановителя применяется высокозольный уголь;

3) комплексно используются бедные марганцевые руды – пустая порода руды и зола угля служат сырьем для получения в сплаве кремния и алюминия;

4) при выплавке комплексного сплава типа АМС одно-стадийным бесшлаковым процессом значительная часть (более 70%) фосфора шихты переходит в газовую фазу (например, при выплавке АМС из низкосортных чиатурских и никопольских руд содержание фосфора в металле в 3-3,5 раза ниже, чем при выплавке силикомарганца из тех же руд);

5) использование бедных руд и угля и простота технологии обеспечат низкую себестоимость сплава АМС и практически неограниченные источники сырья для его производства.

К недостаткам технологии получения комплексного сплава АМС (по установившемуся мнению сталеплавильщиков) следует отнести то, что он при хранении на воздухе рассыпается. Однако следует отметить, что сплав и в порошкообразном виде был успешно испытан при раскислении сталей, о чем будет сказано ниже.

Совместное карботермическое восстановление окислов марганца, кремния и алюминия при выплавке сплава АМС в металлургиче-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

ской технологии не осуществлялось, теоретические основы этого сложного процесса, по данным доступной литературы, не изучены. Теоретическое обоснование получения комплексного сплава АМС было проведено в лаборатории ферросплавов Химико-металлургического института АН КазССР на основании термодинамического анализа реакций совместного восстановления марганца, кремния и алюминия углеродом по данным исследований [1-11].

Основным содержанием настоящего сообщения является изложение вопросов практики производства комплексного сплава АМС в электропечах мощностью 1200 *ква* и его использования в производстве стали.

Опытно-промышленная выплавка сплавов АМС в печи мощностью 1200 *ква* Ермаковского завода ферросплавов

Характеристика печи

Опытные плавки по получению сплава АМС проводили на трехфазной электропечи мощностью 1200 *ква*. Печь оборудована трансформатором типа ЭТМН-1600/10, низкая сторона которого имеет 36 ступеней напряжения в интервале 39,4-203 *в*. Рабочее пространство ванны выполнено из угольных блоков, теплоизоляция – из шамотового кирпича, магнезитового порошка и асбеста. Толщина угольной подины 900 *мм* (два блока шириной по 400 *мм* и один – 100 *мм*, набивка из подовой угольной массы), высота угольного борта ванны 400 *мм*, глубина ванны 1000 *мм*, диаметр круга распада электродов 860 *мм*, диаметр ванны 1700 *мм*, диаметр электродов 350 *мм*.

Характеристика шихтовых материалов

Для опытных плавок использовались марганцевые руды и экибастузский уголь, химический состав которых приведен в таблице 1.

Технический состав угля: зола – 40-45%, летучие –16-18%, влага – 4-8%.

Выплавка комплексных сплавов

Проведено две серии плавок сплава АМС: а) из джездинской марганцевой руды, б) из каражальской марганцевой руды. В качестве восстановителя использован экибастузский уголь. Марганцевая руда и экибастузский уголь перед выплавкой были раздроблены до максимального

Buketov University

Created by free version of 2PDF

размера куска 40-45 *мм*, а мелочь отсеяна через сито с размером ячейки 8 *мм*.

Таблица 1

Химический состав джездинской, каражальской марганцевых руд и золы экибастузского угля

Материал	Mn	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	$Fe_{общ}$	П.п.п.
Джездинская марганцевая руда	22,5	40,1	7,4	1,0	1,0	3,3	4,5
Каражальская марганцевая руда	27,8	24,0	3,6	1,3	-	13,5	7,0
Зола экибастузского угля	-	59,4	24,5	0,5	0,7	8,8	-

Для всех серий плавок шихту составляли из расчета полного восстановления всех окислов руды и золы угля его твердым углеродом. При этом предполагали, что окисление углерода на колошнике кислородом воздуха предотвращается летучими угля.

Во время плавок от шихтовых материалов ежесменно отбирали среднюю пробу. К концу суток все среднесменные пробы объединяли, усредняли и подвергали химическому анализу. Химические анализы среднесуточных проб руды и угля показали, что содержание основных компонентов в них колеблется незначительно, поэтому в таблице 1 приведен средний химический состав шихтовых материалов.

Шихту взвешивали на весах с наименьшим деления 0,5 *кг* и подавали на рабочую площадку печи, где каждую колошу перемешивали вручную.

Во всех сериях опытов процесс вели непрерывно в закрытом колошнике. Слой шихты вокруг электродов поддерживали в виде конусов. Сплав из печи выпускали в чугунную изложницу 4-5 раз в смену. Пробы сплава на химический анализ отбирали от слитков и анализировали на основные компоненты в аналитической лаборатории ХМИ АН КазССР.

1 серия плавок. Плавки сплава АМС из джездинской руды проводили на напряжении 39,4 *в*, силе тока 7,0 *кА*. Колоша шихты состояла из 85-88*кг* руды и 100*кг* угля. За все время плавок (20 суток) процесс шел нормально, электрический режим устойчивый, погружение электродов в шихте составляло от 150 до 400 *мм*. Леточное отверстие от-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

крывалось в начале плавок с трудом, после разогрева ванны легко. Во второй половине кампании плавок выпуск металла из печи длился 3-7 минут. Металл выходил горячим. Среднесуточная производительность была около 1100*кг*, среднее значение расхода электроэнергии за последние 6 суток работы равнялось 10500 *квт·ч/т* сплава, расход руды – 1,78 *т*, угля – 2,0*т*, извлечение в сплав составило: марганца – 90,0, кремния – 75,4, алюминия – 39,6%.

В целом процесс плавки шел удовлетворительно. Вокруг электродов имелись области сходящей шихты, газовыделение на колошнике было равномерным, без свищей.

II серия плавок была проведена с использованием каражальской марганцевой руды с повышенным содержанием марганца и железа, пониженным содержанием кремнезема и глинозема (табл. 1), а, следовательно, и более легковосстановимой, чем джездинская руда.

Шихту с каражальской рудой начали загружать в печь сразу после израсходования последней колоши с джездинской рудой. Колоша шихты состояла из 100*кг* угля и 85-90*кг* руды. На шихте с каражальской рудой проработали 11 суток. С первой же смены заметно улучшился ход процесса: выход металла возрос, погружение электродов увеличилось до 450 *мм* и было постоянным, колошник горел равномерно по всей поверхности, металл сходил бурно, горячим, в течение 5-7 секунд. Улучшение хода процесса позволило работать на более высоких напряжениях: 42,9 и 44,9*в*. Производительность печи резко возросла и в конце серии плавок достигла 1900*кг* в сутки.

Расход на 1 *т* сплава составил: руды – 1,13 *т*, угля – 1,47 *т*, электроэнергии – 7000 *квт ·ч*.

Обсуждение результатов плавок

Трехфазная печь мощностью 1200 *ква* ЕЗФ опробована для получения алюмокремнистого ферросплава АМС бесшлаковым одностадийным непрерывным процессом. Сплав АМС выплавляли непрерывно 31 сутки. Средние технические показатели плавок приведены в таблице 2.

Из данных таблицы следует, что процесс плавки сплава АМС сопровождался высоким переходом основных компонентов в металл: марганца до 90%, кремния – 62,7; это и обусловило низкий расход шихтовых материалов на 1 *т* сплава: марганцевой руды 1,13-1,6 *т*, экибастузского угля – 1,47-2,0 *т*.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Таблица 2

Основные показатели получения сплава АМС на печи мощностью 1200 *ква* ЕЗФ

Наименование показателей	Ед. изм.	Сплав АМС	
		из джездинской руды	из каражальской руды
Время работы	*сутки*	20	11
Израсходовано			
Руды	*т*	26,673	21,207
Угля	*т*	35,900	26,464
Электроэнергии	*квт·ч*	208000	118800
Получено сплава	*т*	16,755	15,285
Средний состав сплава:			
Mn	%	33,4	31,4
Si	%	33,0	31,6
Al	%	6,4	4,4
Извлечение в сплав:			
Mn	%	90,0*	100**
Si	%	75,4*	80**
Al	%	39,6*	39,7**
Удельный расход на 1 *т* сплава			
Руды	*т*	1,60*	1,13**
Угля	*т*	1,86*	1,47**
Электроэнергии	*квт·ч*	10500*	6050**
Ориентировочная стоимость 1 *т* сплава	*руб*	70-80	60-70

*За последние шесть суток

**За последние трое суток

Процесс плавки сплава АМС из каражальской марганцевой руды протекал значительно легче; погружение электродов в шихте было глубже, зоны самосхода шихты шире, летка работала нормально.

Проведенными плавками установлена возможность получения алюмокремнистого сплава АМС на трехфазной печи мощностью 1200 *ква,* что позволяет перейти на опробование технологии получения этих сплавов в печах большей мощности.

Применение сплава АМС при производстве стали

В качестве раскислителя сталей различных марок сплав АМС применен на металлургическом заводе им. А. К. Серова (раскисляли марки стали 10, 20, 35, 40, 45Д, 41Х, 40Х, 45Х и 40ХН, всего 82 плавки), Челябинском тракторном заводе (литейные марки сталей), Казахском металлургическом заводе (марки 3сп, 5сп и 35ГС, всего 15 плавок).

Created by free version of 2PDF

Buketov university

Таблица 3

Расход раскислителей на тонну стали при ковшевом раскислении

Марка стали	Расход на 1 *т* стали, *кг*			Химический состав в пересчете на тройной сплав, %			Завод
	FeMn	FeSi	Al	Mn	Si	Al	
3сп	3,06	5,66	0,266	45,0	49,8	5,2	Казахский
5сп	2,79	5,68	0,28	42,0	52,0	5,7	
35ГС	3,93	18,12	-	26,5	73,5	-	Серовский
10	6.5	7,5	0,93	53,3	36,7	10,0	
20	4.8	3.9	0,80	58,5	28,5	13,0	
35. 40. 45Д.	8,1	3.5	0.43	75,3	19,4	5,3	
41Х	1,4	3,2	0,72	32,7	45,0	22,3	
40Х. 45Х	1.46	3.35	0,56	34,8	47,5	17,7	
40ХН	1.41	3,27	0,54	40,8	57,1	2,1	
3сп	7,0	3.2	0,80	56,0	32,0	12,0	

Количество раскислителей (расходуемых по обычной технологии ковшевого раскисления) для некоторых марок сталей приведено в таблице 3. Из таблицы видно, что содержание марганца, кремния и алюминия, пересчитанных на тройной сплав, колеблется в широких пределах. Поэтому раскисление стали различных марок сплавом типа АМС может быть осуществлено двумя путями: выплавкой широкого сортамента сплава или корректировкой обычными раскислителями (ферромарганцем, ферросилицием и алюминием). Последний был принят при опытно-промышленном раскислении на указанных заводах.

Из-за порошкообразного состояния сплав АМС использовался только для окончательного раскисления в ковше емкостью 100 *т*.

Качество опытного металла оценивалось по результатам текущего контроля. Качество поверхности заготовок, макроструктура и механические свойства, а также загрязненность металла неметаллическими включениями и величина аустенитного зерна, отлитых с применением сплава АМС, практически такие же, что и при обычных плавках, но тонна стали, полученная с применением сплава АМС, оказалась дешевле на 30-50 копеек.

В настоящее время сплав АМС испытывается в качестве раскислителя на 600-тонном мартене Карагандинского металлургического завода в ковше емкостью 300 *т*.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Выводы

1. Доказана возможность получения алюмокремнистого марганцевого сплава АМС из бедного рудного сырья и высокозольного угля непрерывным бесшлаковым процессом в трехфазной печи мощностью 1200 *ква*.

2. Извлечение основных компонентов из шихты при выплавке сплава АМС на электропечи мощностью 1200 *ква* составляет: Mn – 90%, Si – 62,7÷80%, Al – 39,6÷45,2%.

3. Низкий расход на 1 *т* сплава шихтовых материалов и их стоимость должны обеспечить низкую себестоимость полученного комплексного сплава.

4. Сплав АМС пригоден при производстве стали в качестве раскислителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Микулинский, В. В. Ефремкин. К термодинамике и механизму реакций в системе Si-C-O. Труды Института металлургии, Свердловск, 1964, вып. 10, С. 42.

2. Я. С. Щедровицкий. Высококремнистые ферросплавы. М., Металлургиздат, 1961, С. 79.

3. В. П. Елютин, Ю. А. Павлов, Б. Е. Левин, Е. М. Алексеев. Производство ферросплавов. М., Металлургиздат, 1957, С. 85.

4. Г.Н. Кожевников. К теории восстановления окиси алюминия углеродом. Труды института металлургии. Свердловск, 1964, вып. 2, С. 50.

5. Cox J. H., Pidgeon L. M. An investigation of the aluminum-oxygen- carbon system. «Canad. J. Chem.», 1963, v. 41, 3, P. 671.

6. К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металургия», 1965, С. 19-23.

7. А. Е. Филоненко, И. В. Лавров, С. В. Андреева. Об оксикарбидах алюминия. «Докл. АН СССР», 1959, т. 124, № 1, С. 155

8. В. С. Мальцев, Л. П. Ходак. Субокись алюминия в продукте восстановления нефелина углем. Труды Химико-металлургического института АН КазССР, 1963, вып. 1, С. 227.

9. П. В. Гельд, О. А. Есин. Процессы высокотемпературного восстановления. М., Металлургиздат, 1957, С. 68.

10. Е. Ф. Свадковская, Г. В. Медведев, В. В. Михайлов, Т. Г. Габдуллин. Получение рафинированного феррохрома на базе алюмосиликохрома, выплавленного из рядовой донской хромовой руды и экибастузского угля. Труды Всесоюзного совещания ферросплавщиков. М., 1963, том 32, С. 92.

11. А. Н. Несмеянов Давление паров химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961, С. 375.

Created by free version of 2PDF

Belarusian University

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТОМ XII

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ АВТОКЛАВНЫЙ ЩЕЛОЧНОЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВ

Издательство «НАУКА» Казахской ССР
Алма-Ата ·1969

182

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборнике представлены результаты исследований по новому автоклавному щелочному способу переработки фосфоритовых концентратов. Подробно освещены вопросы автоклавного разложения фосфоритов щелочными растворами в присутствии кремнезема и регенерации окиси натрия из автоклавного шлама. Значительное место отведено физико-химическому анализу твердых фаз.

Сборник рассчитан на инженерно-технических и научных работников химической промышленности.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Д. Н. Абишев, С. Ф. Ахметов, Е. А. Букетов (ответственный редактор), *С. М. Исабаев, М. Н. Казов* (ответственный секретарь).

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Е. А. БУКЕТОВ, М. Н. КАЗОВ, Г. Л. АХМЕТОВА

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ АВТОКЛАВНЫЙ ЩЕЛОЧНОЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВ

За последние годы, благодаря развитию исследовательских работ по получению фосфорных солей и расширению области их применения, производство этих соединений развилось в самостоятельную отрасль химической промышленности.

В настоящее время все промышленные соли на основе фосфора получают преимущественно из термической фосфорной кислоты [1-4]. Разработаны и используются способы производства солей из фосфорной кислоты, полученной экстракционным методом, а также из суперфосфата [5]. Однако при существующих способах уже в производстве продуктов, являющихся исходным сырьем для получения фосфорных солей, есть ряд недостатков, основные из которых следующие:

1. Высокий расход электроэнергии при получении термической фосфорной кислоты.
2. Жесткое ограничение по содержанию примесей (железа, магния, карбонатов и др.) в исходном сырье для экстракционных способов.
3. Громоздкость и многоступенчатость технологических схем.

Перечисленные недостатки заложены в самой природе названных способов и, следовательно, не могут быть полностью устранены за счет их совершенствования.

Несмотря на сложность и громоздкость существующих способов получения фосфорных солей, на возможное применение щелочных гидрохимических методов разложения природных фосфатов обращали мало внимания.

В настоящее время можно говорить о существовании уже целой группы автоклавных щелочных методов переработки фосфорсодержащего сырья. Насколько известно из доступной нам литературы, самым ранним исследованием в этой области является японский патент [6], взятый в 1958 г. на способ получения фосфорного удобрения автоклавной обработкой (230°С) 45%-ным раствором едкой щелочи в течение 2 часов смеси фосфатной руды и кремнеземсодержащего соединения, которое дозируется «в таком количестве, чтобы содержание в полученном продукте составляло 6-10%». В Польше запатентован [7] способ получения калийно-фосфорного удобрения, отличающийся тем, что на смесь алюмосиликата калия и фосфорита (апатита) воздействуют водным раствором гидроокиси и карбоната калия при 130-

Bukelov university

Created by free version of 2PDF

230°С и давлении 2-50 *атм;* продолжительность процесса от 5 минут до 5 часов в зависимости от температуры и рода сырья. В получаемое удобрение входят известково-щелочные фосфаты, натриево-калиевые цеолиты, фторид и силикат кальция, микроэлементы.

Автоклавный щелочной способ предложен и для алюмофосфатных пород Центрального Казахстана [8]. Обработку ведут в течение 30 минут в присутствии извести щелочным раствором, содержащим около 400 *г/л* окиси натрия при температуре 300°С. Известь дозируют на связывание кремнезема в монокальциевый гидросиликат и пятиокиси фосфора в фосфат кальция. Как указывают авторы работы [8], из остатка после выщелачивания, содержащего до 16% пятиокиси фосфора, удалось получить кондиционный суперфосфат. Глинозем руды достаточно полно (на 80-85%) извлекается в щелочной раствор.

По всем этим способам, пятиокись фосфора породы так или иначе остается в автоклавном шламе, который используют в качестве удобрения.

Как показали наши исследования, при определенных условиях фосфаты разлагаются щелочными растворами с переходом пятиокиси фосфора в раствор. В связи с этим намечен новый гидрохимический автоклавный щелочной способ переработки фосфоритов, который, по нашему мнению, может оказаться перспективным при производстве солей на основе фосфора. Предлагаемый нами автоклавный щелочной способ, предусматривающий перевод пятиокиси фосфора в раствор с последующей кристаллизацией тринатрийфосфата, по своему химизму и целям является принципиально новым и соответствующего прецедента не имеет.

Разложение основного фосфорсодержащего минерала в оптимальных условиях представляется следующим образом:

$$Ca_3(PO_4)_2+14NaOH_{aq}+7SiO_2 = 3\ (Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}2SiO_2)+2Na_3PO_{4aq}+Na_2SiO_{3aq}.$$

Фосфат и силикат натрия находятся в растворе. Осадок состоит из ранее неописанного натриево-кальциевого силиката.

Ниже приводится краткое изложение предлагаемого гидрохимического способа переработки фосфорсодержащего сырья щелочными растворами в присутствии кремнезема.

Результаты изучения влияния основных технологических факторов на процесс гидрохимического извлечения пятиокиси фосфора из фосфорсодержащего сырья, роли автоклавного гарниссажа при щелочном разложении фосфорита, регенерации окиси натрия из автоклавного шлама, условий синтеза нового натриево-кальциевого силиката, а также физико-химические исследования твердых фаз, получаемых в

Created by free version of 2PDF

Buketov University

процессе, рассматриваются в отдельных статьях.

Тонкоизмельченный (до 270 *меш)* фосфорит и кварцит обрабатывают в автоклавах щелочными оборотными растворами для извлечения пятиокиси фосфора в раствор. Процесс разложения фосфорсодержащего сырья протекает при следующих оптимальных условиях: температура 270°С, концентрация исходного щелочного раствора 300-350 *г/л* Na_2O, ж:т в пульпе – 7:1, молекулярное отношение SiO_2: CaO (кремневый модуль) в пульпе – 2,75-3,0, продолжительность выщелачивания после достижения заданной температуры 1 час. При этом извлечение пятиокиси фосфора в раствор составляет примерно 90%.

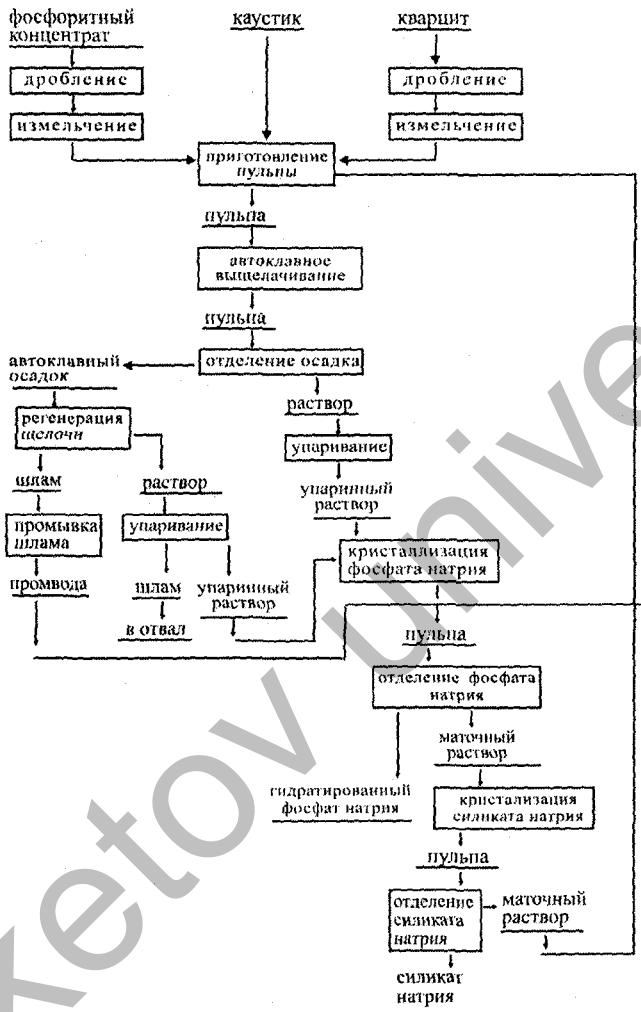
В результате автоклавной обработки фосфорсодержащего сырья образуется пульпа, состоящая из раствора фосфата натрия, силиката натрия и шлама. Раствор, полученный в результате такой обработки, с содержанием 13-15 *г/л* P_2O_5, 290-300 *г/л* Na_2O и около 40 *г/л* SiO_2 подвергали частичному упариванию до 350 *г/л* Na_2O и направляли на дробную кристаллизацию фосфата и силиката натрия. Фосфат и силикат натрия отделяли от маточного раствора фильтрацией или центрифугированием. Маточный щелочно-силикатный раствор смешивали с промывными водами и направляли на автоклавное выщелачивание новых порций фосфорсодержащего сырья.

Автоклавный шлам направляли на регенерацию окиси натрия из натриево-кальциевого силиката. Регенерацию окиси натрия из автоклавного шлама производили водой в автоклаве при следующих оптимальных условиях: температуре 225°С, продолжительности процесса 3 часа, отношении ж:т, равном 8-9. При этом извлечение окиси натрия составило 90%.

В аппаратурном отношении описанная технологическая схема может быть оформлена по аналогии с глиноземным производством. Для основной операции – автоклавного выщелачивания – можно использовать трубчатые подогреватели и автоклавные батареи (при непрерывном процессе), изготовленные из коррозионностойких материалов. Остальное оборудование, необходимое для технологической схемы, – фильтры, выпарные аппараты, кристаллизаторы и т. д. – может быть заимствовано из аппаратуры, применяемой в химической технологии (производство фосфорных солей).

Belarusian State University

Created by free version of 2PDF



Таким образом, намеченный в данной работе гидрохимический щелочной способ переработки фосфорсодержащего сырья коренным образом отличается от других способов по физико-химической сущности процесса и аппаратурному оформлению. Преимущество этого способа – отсутствие сложных и энергоемких стадий в технологической схеме, присущих термическим способам. Весь технологический процесс сводится к выщелачиванию в автоклавах, отделению шламов, кри-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

сталлизации и упарке растворов. Недостатками способа на данной стадии разработки являются: сравнительно большой материальный поток, необходимость упаривания значительных объемов фосфатно-щелочных растворов и связанный с этим значительный расход пара.

Предварительная технико-экономическая оценка показывает возможность применения названного способа для разложения фосфорсодержащего сырья после уточнения ряда его технологических и аппаратурных элементов.

Выводы

Намечена принципиальная технологическая схема переработки фосфорсодержащего сырья, предусматривающая его автоклавное разложение щелочными растворами в присутствии кремнезема с последующей кристаллизацией фосфатов натрия из полученных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Позин. Технология минеральных солей. Л., Госхимиздат, 1961.
2. И.Л. Гофман. Производство и применение фосфорно-натриевых солей. «Химическая промышленность», 1947, № 7.
3. И.Л. Гофман. О производстве и применении фосфатов кальция, аммония и других фосфорных солей, «Химическая промышленность», 1948, № 8.
4. Н.Я. Волкинд, Ю.Ю. Гессенд. Производство и потребление фосфата за рубежом. «Химическая промышленность за рубежом», 1964, № 12.
5. А.И. Крым, Б.Н. Юрыгин. Производство и применение тринатрийфосфата. Л., ОНТИ, 1936.
6. Исобэ Такэси, Матида Кадзио, Миеси Сэмпати. Получение фосфорного удобрения. Японский патент №1571 от 7 марта 1958 г. РЖ Химия, 1963, 22Л127П.
7. Способ получения калийно-фосфорных удобрений. Польский патент 46773 от 15 мая 1962 г.
8. Х.Н. Нурмагамбетов, В.Д. Пономарев. О возможности использования алюмофосфатных пород Центрального Казахстана. «Химич. и металлургич. промышленность Казахстана», 1962, № 6.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

М.Н. КАЗОВ, Г. Л. АХМЕТОВА, Р. А. КАЗОВА,
Е. А. БУКЕТОВ

АВТОКЛАВНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАРАТАУСКОГО ФОСФОРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ В ПРИСУТСТВИИ КРЕМНЕЗЕМА

В данной статье представлены результаты систематических исследований по разложению фосфоритовых концентратов щелочными растворами в присутствии кремнекислоты с целью селективного перевода пятиокиси фосфора в раствор.

Метод исследования

Для опытов по автоклавному разложению фосфоритового концентрата применяли безводную кремнекислоту (96,5% SiO_2) и щелочные растворы, приготовленные из едкого натра марки «ч. д. а.». Пятиокись фосфора вводили в оборотные растворы в виде безводного динатрийфосфата.

Разложение концентрата щелочными растворами (50 *мл)* в присутствии кремнекислоты проводили в автоклавах из нержавеющей стали, закрепленных на раме воздушного термостата. Перемешивание осуществлялось вращением автоклавов «через голову» со скоростью около 60 *об/мин.* Началом опыта считали момент достижения заданной температуры. Температура регулировалась электронным потенциометром ЭПД-12 с точностью ±1,0°.

По окончании опыта автоклав охлаждали в проточной воде до температуры 70-90°С, содержимое фильтровали на вакуумной воронке. Твердую фазу промывали, как правило, декантированием в горячей дистиллированной воде, высушивали в течение 1-1,5 часа при температуре 105°С, тщательно снимали с фильтров* и взвешивали так же, как и исходные пробы концентрата и геля, с точностью до 0,01*г* на сантиграммовых весах. Предварительными опытами было установлено, что охлаждение автоклавов до комнатной температуры не влияет на полноту разделения фаз, но значительно замедляет фильтрацию; то же происходит при декантировании осадка в холодной воде. Гидролиза твердой фазы, по-видимому, не происходит, так как замена воды этанолом на результатах анализа твердой фазы не отражается.

---

* Остаток от сжигания фильтров, представляющий собой часть шлама и плотно прилипший к фильтрующей поверхности, составлял 20-30 *мг* т. е. не более 1% от веса шлама.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Содержание двуокиси кремния в автоклавном шламе рассчитывали по весу нерастворимого остатка после разложения шлама царской водкой (так как остаток во всех контрольных определениях полностью растворялся в плавиковой кислоте). Из кислотной вытяжки цитратным методом определяли пятиокись фосфора [1] и оксалатным – окись кальция [2]. Промывные воды (около 200 *мл)* объединяли с фильтратами и во многих случаях также анализировали на двуокись кремния, окись кальция и пятиокись фосфора.

Сходимость анализов на двуокись кремния и окись кальция по шламам и фильтратам была практически полной, однако точность определения пятиокиси фосфора в жидкой фазе (вследствие низкой концентрации фильтрата и неизбежного разбавления анализируемой пробы в процессе отмывки нерастворимого остатка) была несколько меньшей. Поэтому в случае заметных расхождений результатов анализов по жидкой и твердой фазе предпочтение отдавалось последним.

Химический и минералогический состав концентрата

Проба фосфоритового концентрата имела следующий химический состав, %: P_2O_5 – 24,40, CaO – 40,38, MgO – 3,17, SiO_2 – 16,58, F – 2,20, Al_2O_3 – 1,55, Fe_2O_3 – 1,32, $H_2O_{105°}$ – 0,20, п. п. п. – 7,80.

Сравнение этих данных с химическими характеристиками типичных фосфоритов Каратау и их бедных разновидностей [3] показывает, что в нашем распоряжении был некондиционный кремнистый концентрат, в значительной степени доломитизированный.

Проба имела темно-серый, почти черный цвет, характерный для богатых органическим веществом неметаморфизованных разностей, и примерно на 60% состояла из фосфатных зерен оолитовой структуры размером до 100 *мк*.

По данным рентгенографических исследований П.А. Безрукова (см. [3]), фосфатное вещество каратауских фосфоритов имеет состав фторапатита. А.Б. Бектуров [3] на основании изучения петрографических шлифов и препаратов под микроскопом иммерсионным методом пришел к выводу, что фторапатит присутствует в фосфорите в изоморфной смеси с гидроксилапатитом. Просмотр под микроскопом препаратов нашей пробы (рис. 1) показал, что основным минералом фосфатного вещества является фторапатит.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

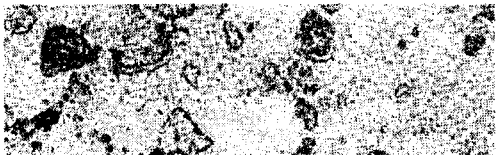


Рис. 1. Фосфоритовый концентрат. × 250, без анализатора.

Его оптические свойства общеизвестны: слабое двупреломление (серые, темно-серые цвета интерференции), прямое погасание, отрицательное удлинение; минерал одноосный, отрицательный. Коэффициенты светопреломления равны: N_m – 1,633, N_p – 1,630. Встречаются зональные зерна, сложенные в ядре веществом с высокими коэффициентами светопреломления, матовой поверхностью и радужными высших порядков цветами интерференции, которое предварительно определено нами как карбонапатит. Ядра окутаны тонкими оболочками фторапатита. Осторожность при оценке минералогического состава ядер не является излишней, если учесть указания [4] о возможности очень тесного взаимного прорастания доломита с фосфоритом в каратауской руде.

Частицы гидроксилапатита с пониженными коэффициентами светопреломления (1,60-1,61 [3]) крайне редки.

Наиболее заметными при микроскопическом анализе примесями являются кварц, кальцит, а также буроватый и более высокопреломляющий доломит (соответственно, около 10,8 и 5%). Эти данные положены в основу расчета фазового состава концентрата.

При отнесении основных компонентов к примесям, содержащимся в незначительных количествах и не отмеченным при микроскопическом анализе, предпочтение отдавалось минералам, связанным с апатитом генетически. Так, при расчете принято, что окись алюминия входит в состав глауконита – постоянного спутника пластовых фосфоритов; часть окиси кремния отнесена за счет магнезиального силиката – диопсида, характерного для фосфоритовой породы, не испытавшей метаморфизма.

Предварительные опыты по автоклавному разложению фосфоритов показали, что в жидкую фазу переходит углерод кальцита и орга-

Bukeev University

Created by free version of 2PDF

нического вещества, в соответствии с этими данными при расчете около 40% углерода отнесено к доломиту, 60% – к кальциту и органической составляющей концентрата.

Результаты расчета минералогического состава концентрата приведены в таблице 1.

Таблица 1

Расчет минералогического состава пробы фосфоритового концентрата

Окислы	Содержание, *вес. %*	Молекулярные количества	Минералогический состав					
			фторапатит	глауконит	кварц	диопсид	доломит	кальцит
P_2O_5	24,40	0,172	0,172					
CaO	40,38	0,721	0,573			0,029	0,037	0,082
MgO	3,17	0,079		0,013		0,029	0,037	
SiO_2	16,58	0,276		0,052	0,167	0,057		
F	2,20	0,116	0,116					
Fe_2O_3Al	1,32	0,013		0,013				
$_2O_3$	0,20	0,011						
$H_2O_{105°}$	0,48	0,027		0,026				
CO_2	7,32	0,167					0,074	0,082
Сумма	97,60							
F_2= O	0,92							
сумма	96,69							
	*							
Содержание минерала, %			58,7	5,3	10,0**	6,2	6,8	8,2

Примечание * Проба не анализировалась на SO_3^{2-}, FeS_2, FeO, щелочи
**Принято по данным микроскопического пересчета фаз

Экспериментальная часть

Поисковые опыты показали, что при температуре 290°С (условия разложения в щелочных растворах природных алюмосиликатов [5]) и ж:т ≈ 7 оптимальная концентрация окиси натрия находится в интервале 250-350 *г/л,* а продолжительность выщелачивания составляет около 1 часа.

Концентрация окиси натрия

При изучении влияния концентрации окиси натрия на автоклавное разложение фосфоритовых концентратов предполагалось, что в этом

Buketov university

Created by free version of 2PDF

процессе растворение пятиокиси фосфора в щелочном растворе играет решающую роль.

В работе [6] приведены подробные данные по растворимости ортофосфата натрия в щелочных растворах при температурах 250-425°С. При 250°С растворимость фосфата натрия с повышением концентрации NaOH уменьшается, при 350°С и более высоких температурах – увеличивается. При промежуточных температурах зависимость растворимости соли от концентрации едкого натра имеет более сложный характер.

Изотерма 275°С соответствует области оптимальных температур, при которых происходит наиболее полное разложение фосфоритового концентрата в автоклавах. Начальный участок изотермы (разбавленные растворы) характеризуется наличием минимума растворимости (до 2,29 *вес.%* Na_3PO_4, что соответствует 10,21 *г/л* P_2O_5). При увеличении концентрации NaOH до 17 *вес.%* растворимость ортофосфата натрия растет и достигает максимума (4,29 *вес.%* Na_3PO_4 или 19,2 *г/л* P_2O_5) в интервале концентраций гидроокиси натрия от 17,5 до 25,72 *вес.%*.

Участок изотермы, отвечающий оптимальной концентрации окиси натрия при автоклавном выщелачивании фосфорита, находится в интервале 30,0-32,86 *вес.%* NaOH (308,85-345,32 *г/л* Na_2O). При этом в раствор переходит 4,06-4,0*вес.%* Na_3PO_4 (18,21-17,91 *г/л* P_2O_5). В связи с этим навеску исходного фосфоритового концентрата пришлось дозировать с расчетом получения в щелочном растворе 16-18 *г/л* пятиокиси фосфора.

Результаты опытов по выяснению влияния концентрации окиси натрия на извлечение пятиокиси фосфора представлены в таблице 2 и на рисунке 2.

Обсуждение этих данных приводит к следующим общим положениям, которые сохраняют свое значение и при изучении влияния других параметров на процесс разложения фосфоритовых концентратов:

1. Как и следовало ожидать, пятиокись фосфора переходит в щелочные растворы, достигая концентрации 10-14 *г/л*;

2. Процесс разложения фосфорита сопровождается как переходом пятиокиси фосфора в раствор, так и образованием новых твердых фаз в шламах; следовательно, полноту разложения пятиокиси фосфора полагается определять не только по содержанию фосфора в растворе, но и по количеству и составу новых фаз в твердом остатке;

3. Состав новых твердых фаз в шламах изменяется в зависимости от условий опытов;

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Таблица 2

Влияние концентрации окиси натрия на разложение фосфоритового концентрата (Условия опытов: температура 290°, продолжительность 30 мин, отношение Ж:Т = 7, молекулярное отношение SiO_2:CaO =2,5)

№ опыта	Концентрация Na_2O, *г/л*	Ж:Т	Вес осадка, *г*	В осадке %		Извлечение P_2O_5%
				SiO_2	P_2O_5	
1	150*	7	4,38	34,18	10,5	42,4
2	251	7	4,26	32,50	10,95	42,5
3	259		4,39	35,66	8,76	52,5
4	270		4,52	37,22	7,72	57,0
5	282		4,63	34,50	-	59,1
6	290		4,63	37,30	6,04	65,4
7	299		4,96	41,14	5,30	67,5
8	311		4,94	41,01	5,03	69,2
9	322		4,70	41,10	5,25	68,0
10	341		4,19	31,45	8,48	56,1
11	350		4,16	28,01	10,20	49,5
12	360		4,02	28,95	10,15	49,6
13	370		4,14	30,70	9,45	51,7
14	380		4,00	27,74	10,62	48,6
15	390		3,98	27,58	10,10	50,4
16	200	5	4,35	18,78	21,0	19,5
17	250		5,73	30,95	12,70	36,0
18	270		6,29	35,50	9,25	49,6
19	280		6,78	38,87	7,00	58,3
20	290		6,92	38,94	6,84	58,8
21	310		7,41	40,94	5,13	69,6
22	320		7,28	40,88	5,64	63,8
23	320		7,41	41,74	5,45	65,5
24	320*		7,84	37,23	9,15	37,0
25	330		7,42	41,52	4,94	67,8
26	340		7,26	39,56	5,86	62,6
27	350		6,26	36,41	9,65	46,8
28	400		5,57	27,76	12,17	40,4

4. Максимум извлечения пятиокиси фосфора в раствор не превышает 60-70% и приходится на довольно узкий интервал концентрации окиси натрия – 300-320 *г/л.*

На основании химического и кристаллооптического анализов осадков* изменение их фазового состава представляется следующим образом.

---

* Кристаллооптический анализ выполнен канд. геолого-минер. наук С. Ф. Ахметовым.

Bukejov University

Created by free version of 2PDF

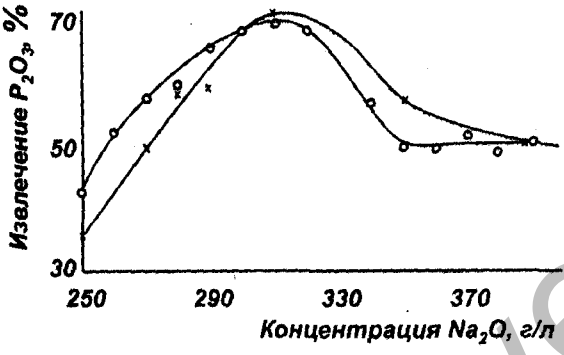


Рис. 2. Зависимость пятиокиси фосфора от концентрации щелочного раствора при температуре 290^{0}С.

Разложение фосфорита начинается уже при концентрации раствора 150 *г/л* (см. табл. 2). При этом в раствор переходит до 42,4% P_2O_5. В донной фазе образуются кубические кристаллы состава $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}2SiO_2$ (рис. 2) и бесцветные, прозрачные, очень тонкие иглы толщиной менее 1 *мк,* длиной до 25*мк.* Этими иглами, перпендикулярными к контуру зерна, оперены многие частицы неразложившегося фосфорита (рис. 3, *а, в).* По своим кристаллооптическим свойствам игольчатое соединение отвечает ксонотлиту $5CaO{\cdot}5SiO_2{\cdot}H_2O$ [8].

При переходе к более высоким концентрациям окиси натрия (250-320 *г/л)* при продолжительности взаимодействия до 30 минут и температуре 290°С извлечение пятиокиси фосфора в раствор колеблется в пределах 42,5-68%, а осадок состоит из неразложившегося фосфорита и новообразования – сферических зерен (одинаковой природы с вышеуказанной кубической фазой) размером от 4-6 до 10*мк* (рис. 4).

Увеличение концентрации окиси натрия в щелочном растворе выше 320 *г/л* приводит к изменению извлечения пятиокиси фосфора от 68 до 40,4% и к образованию удлиненных призм, в среднем 5х15*мк,* со слегка сглаженными углами и матовой поверхностью (рис. 5).

Снижение извлечения пятиокиси фосфора в раствор с появлением призматической фазы в области концентраций окиси натрия 320-400 *г/л* объясняется тем, что, по-видимому, эта фаза является фосфорсодержащей.

Created by free version of 2PDF
Belarusian University

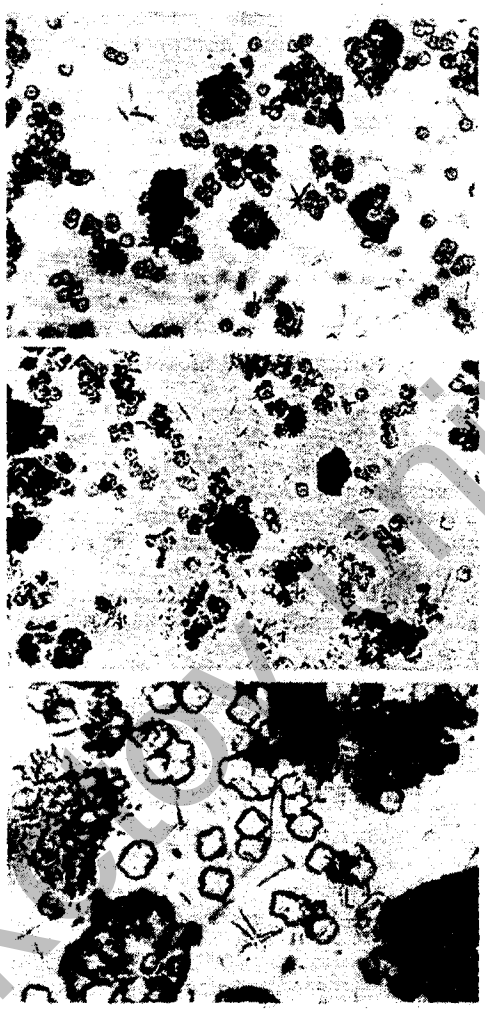
Таблица 3

К синтезу призматического соединения

№ опыта	Условия синтеза		Химический состав, вес. %										Молекулярный состав				
	Na_2O г/л	Кремневый модуль	P_2O_5	SiO_2	CaO	П.п.п.	Na_2O	Призматическое соединение					Натриево-кальциевый силикат			кальцит	
								Na_2O	P_2O_5	SiO_2	CaO	H_2O	Na_2O	CaO	SiO_2	CaO	SiO_2
29	350	3,0	1,28	46,41	24,00	1,00	24,70	0,032	0,006	0,041	0,047	0,016	0,366	0,366	0,732	0,016	0,01
									0,047								
								2,04	3,00		3,00	1,02					
30			4,78	39,13	27,30	2,85	23,50	0,146	0,034	0,186	0,220	0,073	0,233	0,233	0,466	0,035	0,03
									0,220								
								1,98	3,00		3,00	0,99					
31 (32)		1,0	14,15	25,41	32,00	5,31	23,13	0,372	0,100	0,418	0,523	0,175	-	-	-	0,049	0,04
									0,518								
								2,13	2,97		3,00	1,01					
33 (34)	400	3,0	9,80	28,70	33,30	5,58	22,62	0,364	0,069	0,479	0,548	0,195	-	-	-	0,047	0,04
									0,548								
								2,00	3,00		3,00	1,07					
35 (36)		1,0	13,70	25,50	32,80	5,90	22,10	0,356	0,096	0,425	0,521	0,172	-	-	-	0,064	0,06
									0,521								
								2,04	3,00		3,00	1,00					

Buketov University

Created by free version of 2PDF



а

б

в

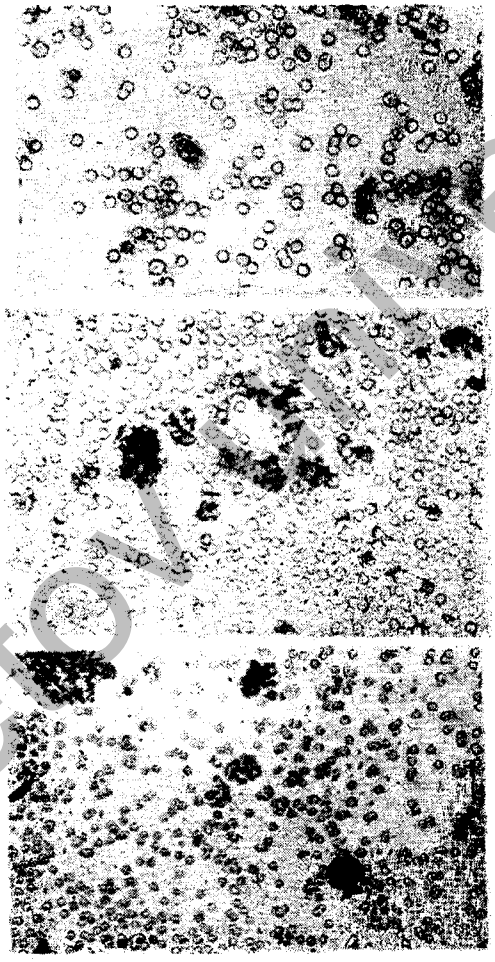
Рис. 3. Микрофотографии шламов, полученные при разложении фосфоритового концентрата щелочным раствором, содержащим 150 г окиси натрия, *а*, *б* - ×250, *в* – 600, без анализатора.

На данном этапе работы задача детального изучения этого соединения не ставилась. Однако были сделаны попытки его синтеза из рас-

Created by free version of 2PDF

Bukovina University

творов с концентрацией окиси натрия 360 и 400 *г/л,* при температуре 270°С, дозировке кремнекислоты в расчете на молекулярное отношение SiO_2 : CaO, равное 1 и 3, продолжительности опытов 1 *час.*



а

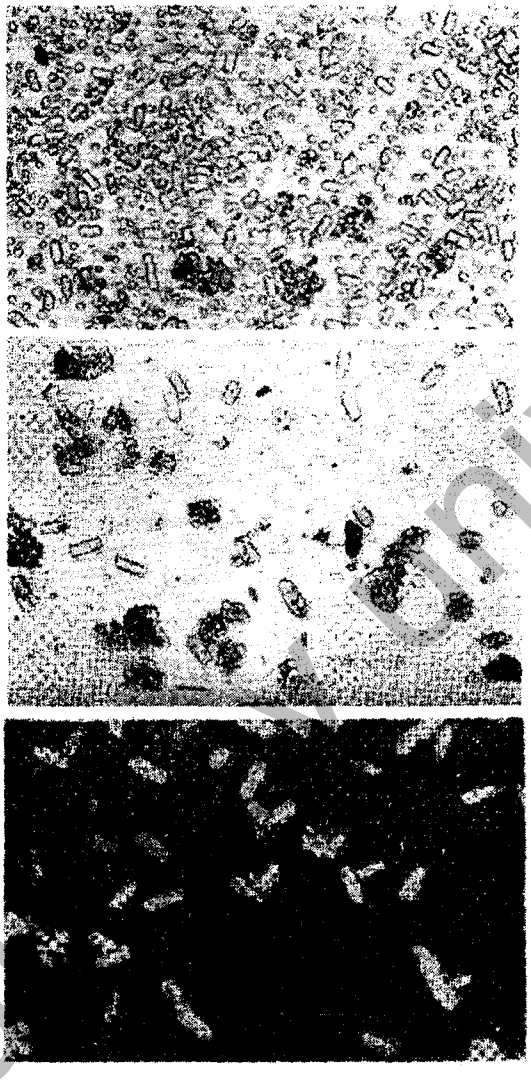
б

в

Рис. 4. Микрофотографии шламов, полученные при разложении фосфоритового концентрата щелочными растворами, содержащим окиси натрия, *г /л а,* - 270, *б* - 300, *в* – 320, ×25, без анализатора.

Created by free version of 2PDF

Buketov University



а

б

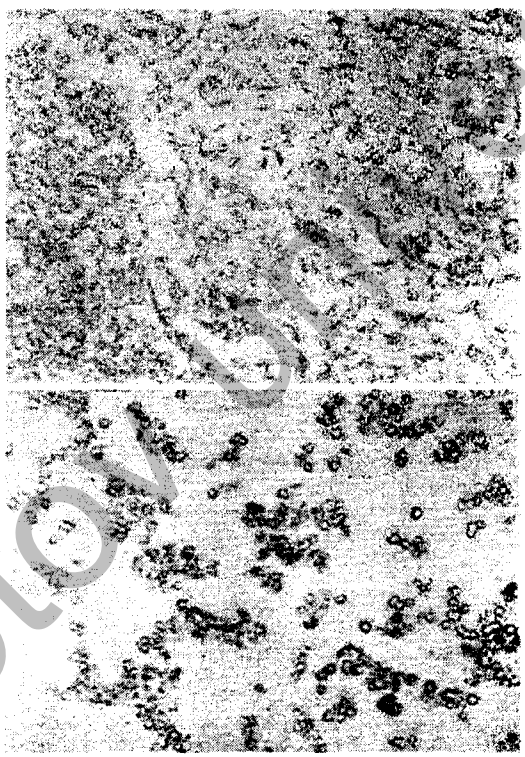
в

Рис. 5. Призматическое новообразование автоклавных шламов, полученных при разложении фосфоритового концентрата щелочными растворами, содержащими окиси натрия, *г /л а*, - 350, *б, в* – 390. ×250, *а, б* – без анализатора, в – анализатор включен.

Created by free version of 2PDF

Bu University

Кристаллооптический анализ показал, что в этих условиях новообразование автоклавного шлама нацело состоит из призматической фазы (рис. 6). Убедившись в постоянстве молекулярных отношений между компонентами в разных осадках - (табл. 3), мы сочли возможным предварительно принять формулу призматической фазы – $2Na_2O \cdot 3CaO\ (SiO_2, P_2O_5)\ H_2O$.



а

б

Рис. 6. Микрофотография синтезированного призматического соединения автоклавного шлама, в щелочных растворах, концентрации окиси натрия, *г/л а*, - 350, *б* – 400. ×250 (*а)* и 600 *(б)* – без анализатора.

С увеличением продолжительности автоклавной обработки во всех опытах извлечение пятиокиси фосфора в раствор уменьшается (табл. 4, рис. 7). В этих условиях наблюдается образование длинных толстых изотропных игл и мечеобразных пластинок (рис. 8).

Buketov University

Created by free version of 2PDF

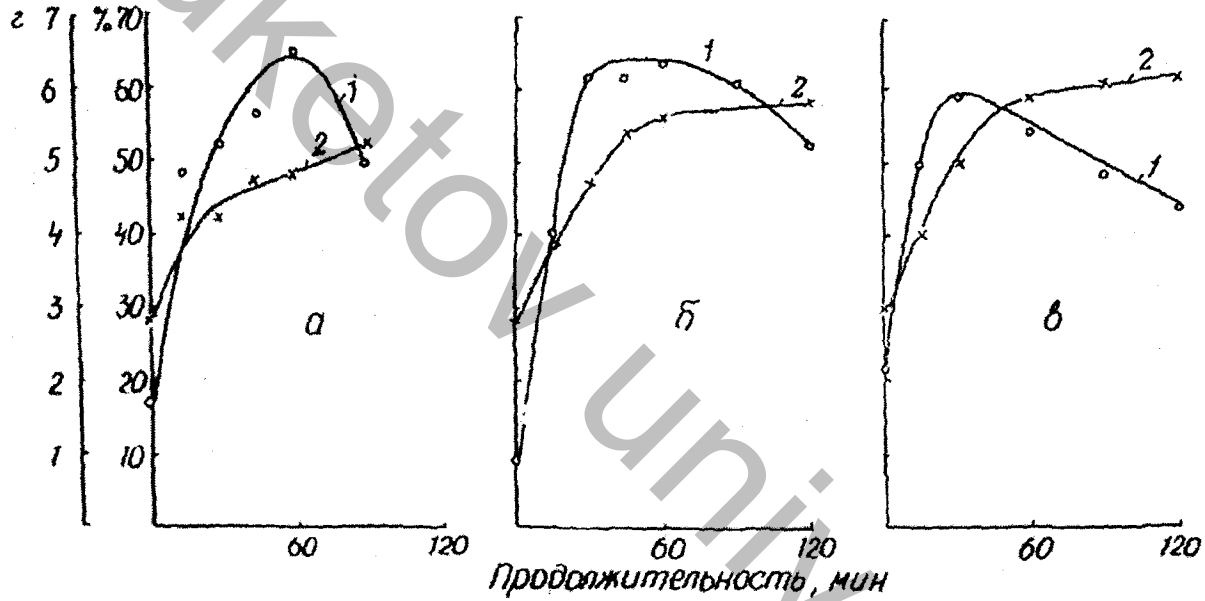


Рис. 7. Влияние продолжительности выщелачивания на результаты разложения фосфорита растворами, содержащими окиси натрия, *г/л*: *а* — 250, *б* — 300, *в* — 370 при температуре 290°С. *1* — извлечение P_2O_5, %; *2* — вес осадка, *г*.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Предполагается, что эта вторичная фаза также является фосфорсодержащей, и этим объясняется резкое понижение извлечения фосфора в раствор с увеличением продолжительности автоклавной обработки фосфорита.

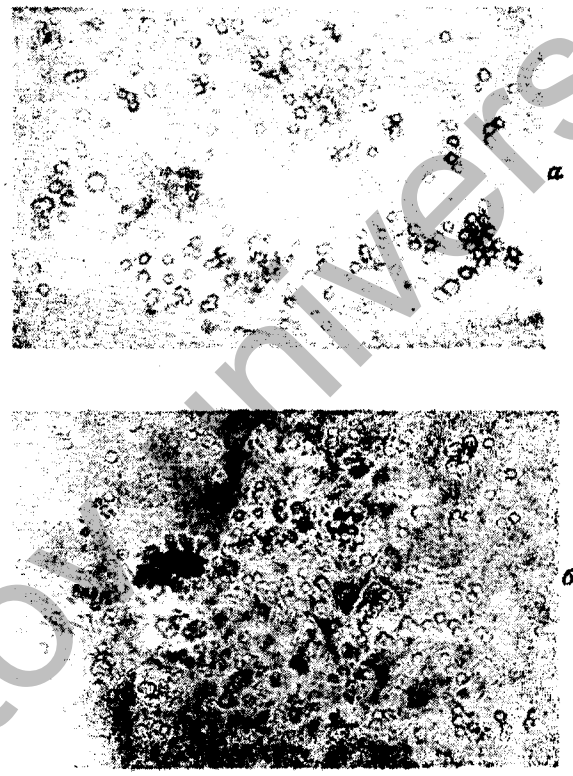


Рис. 8. Пластинчатое фосфатное соединение автоклавного шлама, полученного при разложении фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 320 *г/л* в течение: *а* — 90; *б* — 120 *минут*. × 250, без анализатора.

Таким образом, оптимальными концентрациями щелочного раствора по окиси натрия, с точки зрения перехода фосфора в раствор (а не с точки зрения полноты разложения), следует считать интервал 300-320 *г/л*, отвечающий условиям кристаллизации ранее неописанного кубического натриево-кальциевого силиката [9, 10].

Created by free version of 2PDF
Buketov University

КРЕМНЕВЫЙ МОДУЛЬ

Влияние величины кремневого модуля (молекулярное отношение SiO_2:CaO) на результаты автоклавного разложения изучалось при температуре 290°С, отношении ж:т, равном 7, и продолжительности опыта 30 минут. Для разложения применялись щелочные растворы, содержащие 250, 300, 350 и 400 *г/л* окиси натрия. Величина кремневого модуля изменялась от 1,0 до 3,0 (через 0,25). Результаты опытов приведены в таблице 5 *и на рисунках* 9-12.

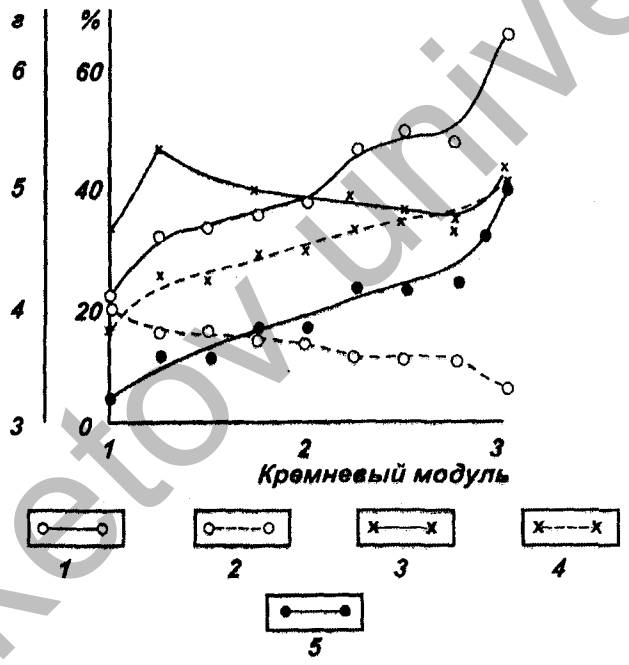


Рис.9. Влияние величины кремневого модуля на результаты автоклавного разложения фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 250 г/л при температуре 290°С и продолжительности процесса 30 минут. *Условные обозначения: 1* – извлечение P_2O_5; *2* – содержание P_2O_5 в шламе, %; *3* – количество связанной SiO_2, % ; 4 – содержание SiO_2 в шламе, %; 5 – вес осадка, г.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

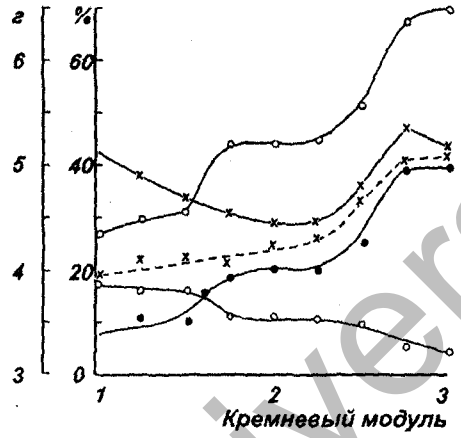


Рис.10. Влияние величины кремневого модуля на результаты автоклавного разложения фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 300 г/л при температуре 290°С и продолжительности процесса 30 минут. Условные обозначения те же, что на рис. 9.

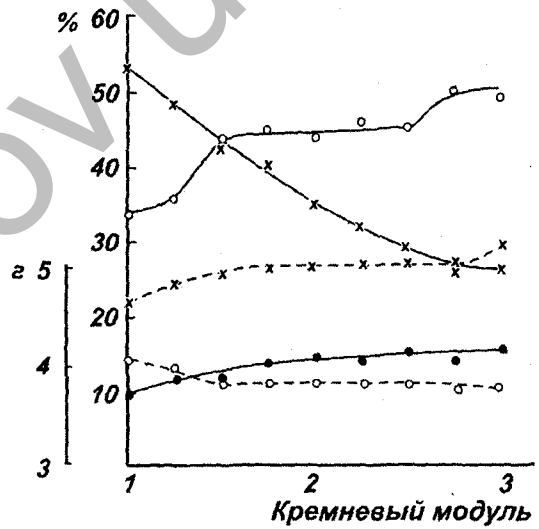


Рис.11. Влияние величины кремневого модуля на результаты автоклавного разложения фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 350 г/л при температуре 290°С и продолжительности процесса 30 минут. Условные обозначения те же, что на рис. 9.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Из этих данных видно, что с повышением величины кремневого модуля от 1 до 3 при всех выбранных нами концентрациях извлечение пятиокиси фосфора в раствор растет. Причем наиболее значительно влияние кремневого модуля на извлечение пятиокиси фосфора при концентрациях натрия 250 и 300 *г/л*. С повышением концентрации щелочного раствора до 350 и 400 *г/л* влияние кремневого модуля выражается менее резко.

Обращает на себя внимание характерный вид кривых «извлечение P_2O_5 – кремневый модуль». Для раствора, содержащего 400 *г/л* окиси натрия, эта зависимость в изученном интервале кремневых модулей состоит из двух участков (рис. 12): пологого восходящего участка, соответствующего периоду заметного влияния величины кремневого модуля на автоклавный процесс, и горизонтальной площадки, свидетельствующей о постоянстве извлечения пятиокиси фосфора в высокомодульной области.

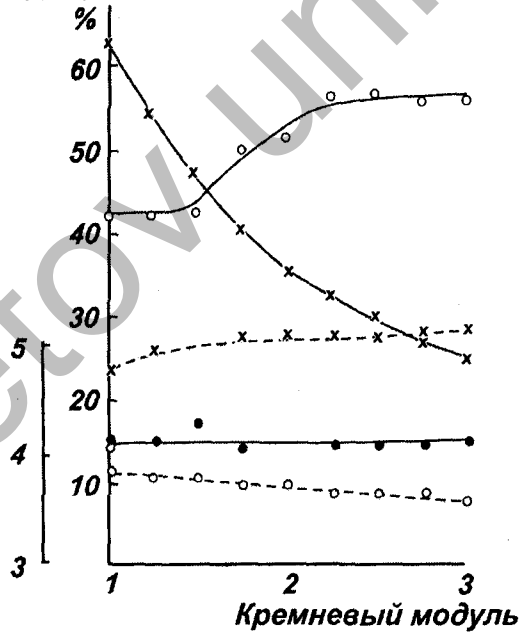


Рис.12. Влияние величины кремневого модуля на результаты автоклавного разложения фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 400 г/л при температуре 290°С и продолжительности процесса 30 минут. Условные обозначения те же, что на рис. 9.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Вес шлама меняется мало, и количество двуокиси кремния в нем почти постоянно, несмотря на увеличение содержания кремнекислоты в растворе.

Как установлено выше, концентрация окиси натрия 400 *г/л* отвечает области кристаллизации призматического соединения. В соответствии с этим все шламы, полученные при обработке фосфорита таким раствором, содержат (в изученном интервале кремневых модулей) только одно новообразование – призматическую фазу (рис. 13), причем с ростом кремневого модуля призмы заметно измельчаются (21х6 *мк* в ос. 84 и 5х2 *мк* в ос. 91), что может быть связано с увеличением вязкости раствора.

Аналогичный вид в интервале кремневых модулей 1,0-2,5 имеет и соответствующая зависимость, полученная при разложении фосфорита раствором с концентрацией окиси натрия 350*г/л* (рис. 11).

Buketov university

Created by free version of 2PDF

Таблица 3

К синтезу призматического соединения

№ опыта	Условия синтеза		Химический состав, вес. %					Молекулярный состав								
	Na_2O г/л	Кремневый модуль	P_2O_5	SiO_2	CaO	П.п.п.	Na_2O	Призматическое соединение					Натриево-кальциевый силикат			кальцит	
								Na_2O	P_2O_5	SiO_2	CaO	H_2O	Na_2O	CaO	SiO_2	CaO	SiO_2
29	350	3,0	1,28	46,41	24,00	1,00	24,70	0,032	0,006	0,041	0,047	0,016	0,366	0,366	0,732	0,016	0,01
									0,047								
								2,04	3,00		3,00	1,02					
30			4,78	39,13	27,30	2,85	23,50	0,146	0,034	0,186	0,220	0,073	0,233	0,233	0,466		0,03
									0,220							0,035	
								1,98	3,00		3,00	0,99					
31 (32)		1,0	14,15	25,41	32,00	5,31	23,13	0,372	0,100	0,418	0,523	0,175	-	-	-		0,04
									0,518								
								2,13	2,97		3,00	1,01				0,049	
33 (34)	400	3,0	9,80	28,70	33,30	5,58	22,62	0,364	0,069	0,479	0,548	0,195	-	-	-		0,04
									0,548								
								2,00	3,00		3,00	1,07					
35 (36)		1,0	13,70	25,50	32,80	5,90	22,10	0,356	0,096	0,425	0,521	0,172	-	-	-	0,047	0,06
									0,521								
								2,04	3,00		3,00	1,00					

Buketov University

Created by free version of 2PDF

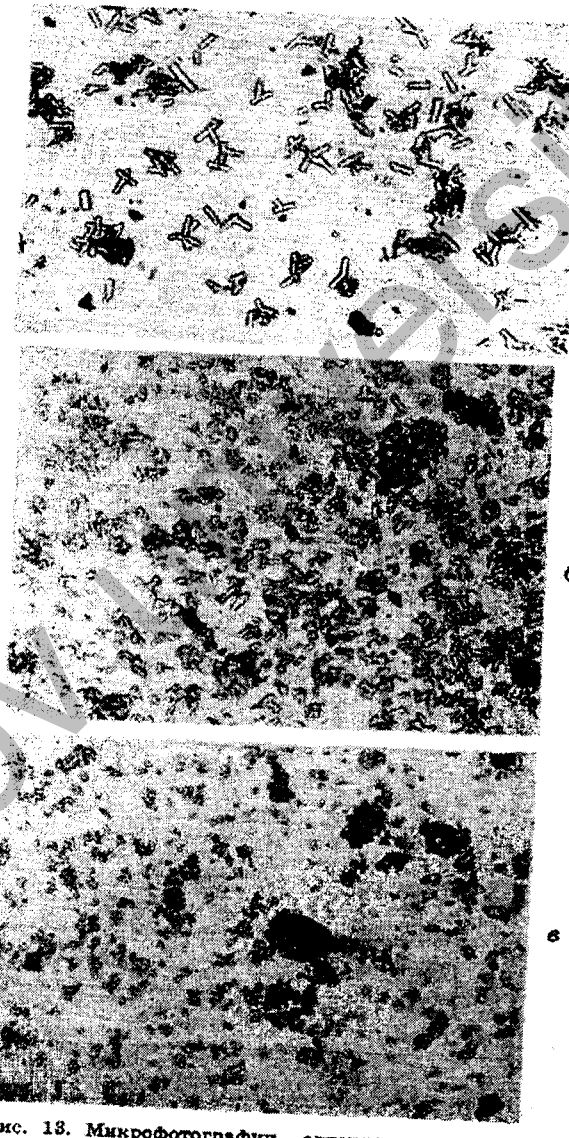


Рис. 13. Микрофотографии автоклавных шламов, полученных в результате взаимодействия фосфорита с раствором концентрации окиси натрия 400 *г/л* при кремнеземном модуле, равном *а* — 1,0, *б* — 2,5, *в* — 3,0. × 250, без анализатора.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Таблица 4

Влияние продолжительности выдержки на автоклавное разложение фосфоритового концентрата (Условия опытов: температура 290°, Ж:Т=7, молекулярное отношение SiO_2:CaO = 2.5)

№ опыта	Концентрация Na_2O *г/л*	Продолжительность, *мин*	Вес осадка, *г*	В фильтрате		Извлечение P_2O_5, %	
				SiO_2	P_2O_5	По анализу фильтрата	По анализу осадка
37		0	2,81	3,993	0,133	16,7	
38		15	4,17	2,622	0,393	48,5	
39		30	4,17	2,545	0,419	52,7	46,5
40	250	45	4,68	2,100	0,447	56,2	60,2
41		60	4,78	1,760	0,524	64,8	62,6
42		90	5,17	1,670	0,400	49,4	
43		0	2,80	3,753	0,077	9,6	
44		15	3,93	3,049	0,325	40,2	
45		30	4,67	2,080	0,498	61,6	62,4
46	300	45	5,43	1,870	0,489	61,5	61,6
47		60	5,61	1,830	0,512	63,2	63,6
48		90	5,65	1,764	0,491	60,6	
49		120	5,77	1,633	0,414	52,1	
50		0	3,02	4,033	0,173	21,7	
51		15	4,00	2,157	0,403	49,7	
52		30	5,10	1,845	0,481	59,4	61,6
53	370	60	5,89	1,750	0,438	54,1	54,4
54		90	6,11	1,892	0,394	48,7	
55		120	6,16	1,605	0,358	44,2	

Концентрации окиси натрия 250 и 300 *г/л* относятся к области кристаллизации натриево-кальциевого силиката. Рассматриваемые зависимости для указанных растворов имеют явно ступенчатый характер (рис. 9, 10). Данные кристаллооптического анализа позволяют связать наличие «ступенек» с образованием различных твердых фаз.

При дозировке кремнекислоты в расчете на кремневый модуль, равный 1,0, автоклавный шлам кроме неразложившегося фосфорита содержит только призматическую фазу (рис. 14, *а*). Небольшой избыток кремнекислоты (начиная с кремневого модуля 1,25 приводит к образованию все увеличивающихся количеств натриево-кальциевого силиката (рис. 14, *б, в*).

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Таблица 5

Влияние кремневого модуля на разложение фосфоритового концентрата

(Условия опытов: температура 290°, продолжительность 30 *мин*; отношение Ж:Т=7)

№ опыта	Кремневый модуль	Вес осадка, *г*	В осадке, %		Количество связанной SiO_2, %	Извлечение P_2O_5, %
			SiO_2	P_2O_5		
Концентрация окиси натрия 250 *г/л*						
56	1,00	3,21	16,12	19,75	32,9	21,6
57	1,25	3,58	25,00	15,45	45,8	31,5
58	1,50	3,53	23,78	15,45	35,6	33,0
59	1,75	3,79	28,50	13,90	39,2	35,0
60	2,00	3,83	29,25	13,40	35,6	36,7
61	2,25	4,13	32,48	10,75	37,9	45,2
62	2,50	4,07	33,73	10,25	34,9	48,5
63	2,75	4,17	33,63	10,45	32,4	46,3
64	3,00	4,95	40,22	5,77	42,4	64,8
Концентрация окиси натрия 300 *г/л*						
65	1,00	3,40	19,40	17,25	42,7	27,5
66	1,25	3,54	21,77	15,97	38,1	30,0
67	1,50	3,52	22,44	15,85	33,9	31,1
68	1,75	3,94	21,40	11,55	31,0	43,7
69	2,00	3,98	24,90	11,40	29,0	43,9
70	2,25	3,99	25,70	11,25	29,0	44,6
71	2,50	4,24	33,33	9,41	36,0	50,8
72	2,75	4,94	40,64	5,52	46,8	67,2
73	3,00	4,96	41,34	4,70	43,0	70,2
Концентрация окиси натрия 350 *г/л*						
74	1,00	3,74	22,46	14,33	53,4	33,7
75	1,25	3,89	24,56	13,35	48,6	36,0
76	1,50	3,85	26,15	11,75	42,8	44,2
77	1,75	4,03	27,18	11,05	39,8	45,1
78	2,00	4,08	26,81	11,05	34,9	44,3
79	2,25	4,05	27,70	10,70	31,8	46,7
80	2,50	4,13	27,60	10,63	29,0	45,0
81	2,75	4,02	27,54	10,10	25,6	49,9
82	3,00	4,15	29,34	10,10	25,9	48,8
Концентрация окиси натрия 400 *г/л*						
83	1,00	4,13	23,89	11,30	62,8	42,3
84	1,25	4,15	25,94	10,80	54,3	41,9
85	1,50	4,31	25,88	10,80	47,3	42,5
86	1,75	4,04	27,44	9,90	40,2	50,1
87	2,00	4,12	27,82	9,63	35,7	51,5
88	2,25	4,09	27,52	8,65	31,8	56,3
89	2,50	4,11	27,50	8,65	29,9	56,2
90	2,75	4,11	28,10	8,80	26,8	55,3
91	3,00	4,10	28,55	7,68	24,5	55,7

Этим объясняется некоторое повышение извлечения пятиокиси фосфора еще в низкомодульной области – до кремневого модуля 2,0 (первый восходящий участок). При кремневом модуле 2,25-2,75 призматической фазы в шламах нет (рис. 14, *г*). Эта избыточная по отноше-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

нию к $Na_2O\ CaO\ 2SiO_2$ дозировка кремнекислоты весьма интенсифицирует его кристаллизацию (второй восходящий участок).

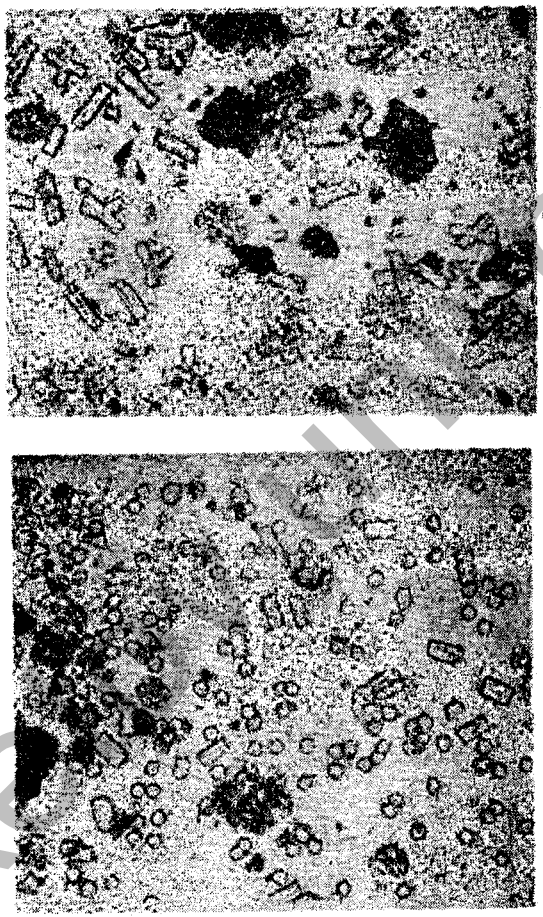
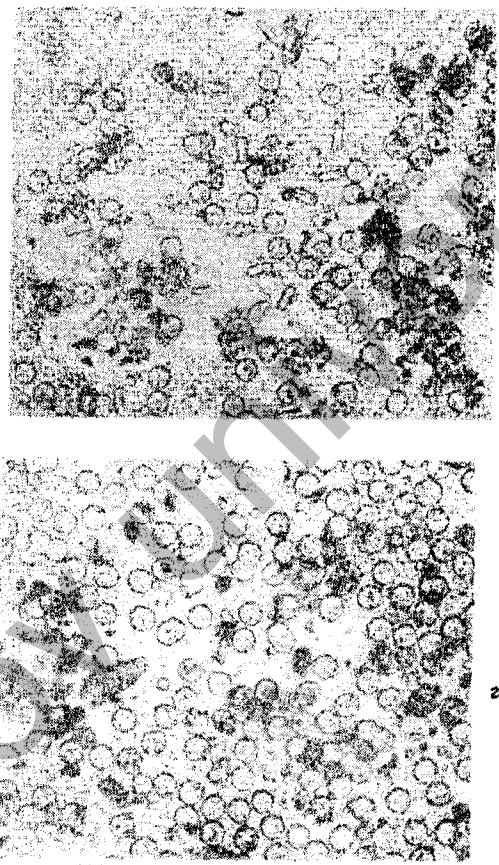


Рис. 14. Микрофотографии автоклавных шламов, полученных в результате взаимодействия фосфорита с раствором концентрации окиси

Created by free version of 2PDF



натрия 300 *г/л* при кремневом модуле, равном *а* — 1,0, *б* — 1,5, *в* — 2,0, *г* — 2,75. × 250, без анализатора.

Количество кремнекислоты в автоклавном шламе и его вес при более низких концентрациях (250-300 *г/л)* с ростом кремневого модуля увеличиваются быстрее (особенно в пределах – 2,25-3,0), чем в случае более концентрированных растворов (350-400 *г/л).* Это связано с тем, что до указанных пределов модуля в осадке образуется фосфорсодержащая фаза; увеличение же содержания кремнекислоты в осадке

Buketov University

Created by free version of 2PDF

при модуле выше 2,25 обусловлено интенсивной кристаллизацией натриево-кальциевого силиката.

Таким образом, из анализа данных опытов следует, что оптимальный кремневый модуль отвечает интервалу 2,75-3,00.

ТЕМПЕРАТУРА

Влияние температуры в пределах 250-290°С изучалось для двух щелочных растворов, отвечающих области кристаллизации $Na_2O\ CaO\ 2SiO_2$ (250 и 300 *г/л* окиси натрия), и двух кремневых модулей (2,0 и 2,5) при отношении ж:т = 7 в течение 60 минут (продолжительность автоклавной обработки увеличена в связи с тем, что за 30 минут при 250 и 260°С разложения фосфорита практически не происходит). Результаты соответствующих опытов представлены в таблице 6 и на рисунках 15-18.

Во всех изученных условиях зависимость извлечения пятиокиси фосфора от температуры однотипна: практически отсутствуя при 250-260°С, разложение стремительно набирает скорость и достигает максимума при 270-275°С, дальнейшее повышение температуры до 290°С на 5-10% ухудшает показатели автоклавного процесса. Анализ остальных зависимостей и данных кристаллооптического анализа показывает, что, несмотря на указанный общий для обоих растворов, характер основной зависимости с изменением температуры в них протекают различные процессы, зависящие также и от величины кремневого модуля.

Разложение фосфорита раствором концентрации окиси натрия 250 *г/л* при 250-260°С протекает лишь в малой степени с образованием гидросиликата кальция (рис. 19, *а*). При температуре 270-275°С основной составляющей автоклавного шлама является $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}2SiO_2$ (рис.19, *б*), количество неразложившегося фосфорита заметно уменьшается. Повышение температуры до 280-290°С ухудшает разложение – по-видимому, в связи с уменьшением растворимости пятиокиси фосфора. По той же причине получает развитие вторичный процесс (рис. 19, *в*). Редкие зерна фосфорсодержащего вторичного соединения обнаруживаются уже в шламе, полученном при 270°С и кремневом модуле 2,5 (оп. 100). За счет кристаллизации вторичного соединения вес осадка (рис. 16) несколько увеличивается, доля же связанной кремнекислоты уменьшается.

Шлам, полученный обработкой фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 300 *г/л* при 250-260°С, содержит гидросиликат кальция, призматическое соединение и значительное количество

Created by free version of 2PDF
Buketov University

$Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ (рис. 20 и 21). С повышением температуры шлам претерпевает изменения, подобные, описанным выше. При 270-275° и кремневом модуле 2,5 единственным новообразованием становится $Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2$, при 280-290°С появляется вторичное фосфатное соединение.

Таблица 6

Влияние температуры на результаты автоклавного разложения
(Условия опытов: продолжительность 60 *мин*; отношение Ж:Т=7)

№ опыта	Температура, °С	Вес осадка, *г*	Содержание в осадке, %		Количество связанной SiO_2, %	Извлечение P_2O_5, %
			SiO_2	P_2O_5		
Концентрация окиси натрия 250 *г/л* Кремневый модуль 2,0						
92	250	3,17	19,95	20,20	20,1	21,0
93	260	3,12	20,90	19,75	21,5	24,0
94	270	4,26	34,48	10,80	46,7	43,3
95	275	4,70	36,77	8,84	55,0	48,6
96	280	4,47	35,31	10,00	50,2	44,8
97	290	5,66	34,06	9,47	61,3	33,9
Кремневый модуль 2,0						
98	250	3,36	22,50	18,60	19,4	22,8
99	260	3,34	24,11	17,92	20,5	25,1
100	270	3,97	31,32	12,75	31,7	35,8
101	275	5,51	35,95	5,89	51,9	60,0
102	280	5,64	36,56	5,95	52,7	58,5
103	290	5,62	35,58	6,49	50,9	54,9
Концентрация окиси натрия 300 *г/л* Кремневый модуль 2,0						
104	250	3,37	20,10	19,00	21,5	21,0
105	260	3,68	22,09	15,95	25,9	27,5
106	270	4,65	36,55	7,37	55,0	57,7
107	275	4,57	33,44	8,47	50,8	52,3
108	280	5,30	34,66	7,70	56,8	49,6
109	290	5,86	34,82	7,61	64,9	45,0
Кремневый модуль 2,5						
110	250	3,38	24,70	17,35	21,2	27,5
111	260	4,73	38,50	7,75	46,2	54,7
112	270	5,61	41,64	4,53	59,8	68,6
113	275	5,57	40,72	5,17	58,0	64,5
114	280	5,80	40,56	5,17	57,7	63,0
115	290	5,86	37,83	5,26	56,4	62,0

Buketov University

Created by free version of 2PDF

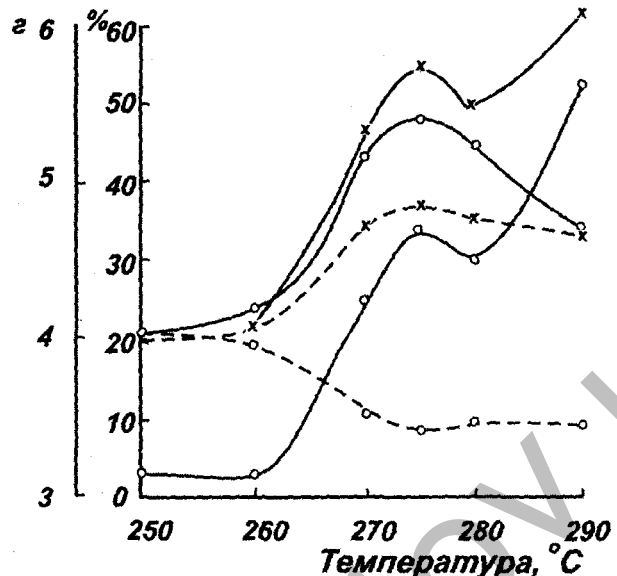


Рис.15. Влияние температуры на результаты автоклавного разложения фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 350 г/л (кремневый модуль 2,0). Условные обозначения те же, что на рис. 9.

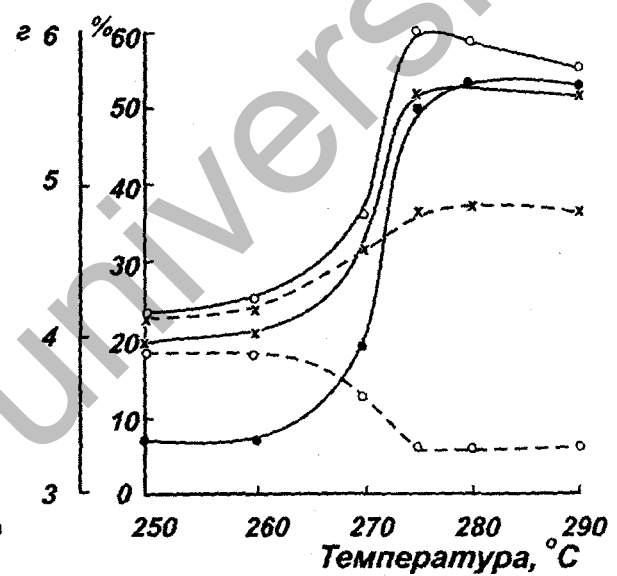


Рис.16. Влияние температуры на результаты автоклавного разложения фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 250 г/л (кремневый модуль 2,5). Условные обозначения те же, что на рис. 9.

Bukefov university

Created by free version of 2PDF

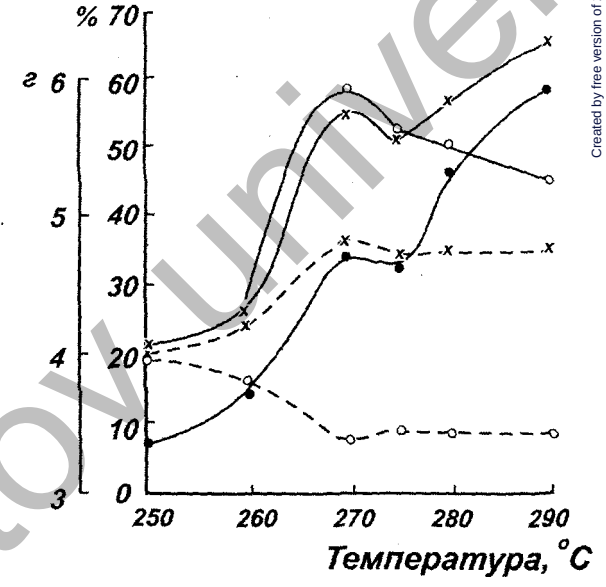


Рис.17. Влияние температуры на результаты автоклавного разложения фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 300 г/л (кремневый модуль 2,0). Условные обозначения те же, что на рис. 9.

Created by free version of 2PDF

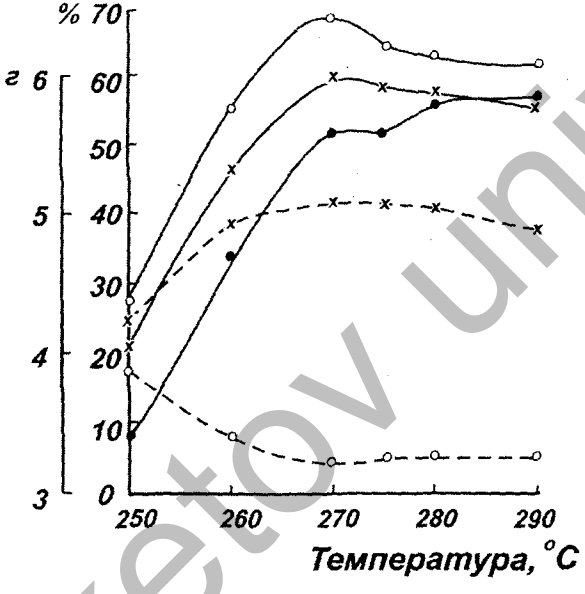
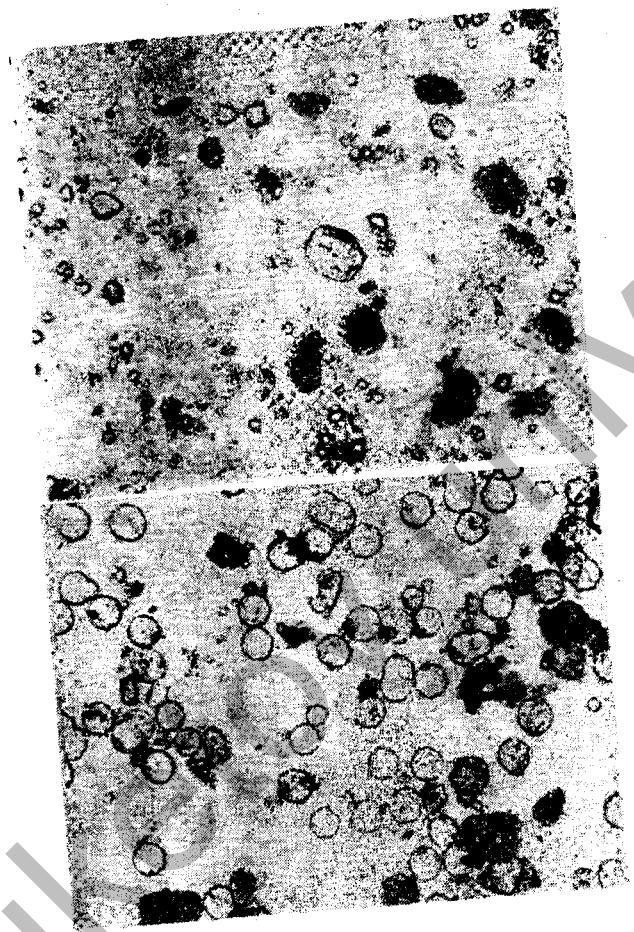


Рис.18. Влияние температуры на результаты автоклавного разложения фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 300 г/л (кремневый модуль 2,5). Условные обозначения те же, что на рис. 9.

Created by free version of 2PDF



а

б

Created by free version of 2PDF

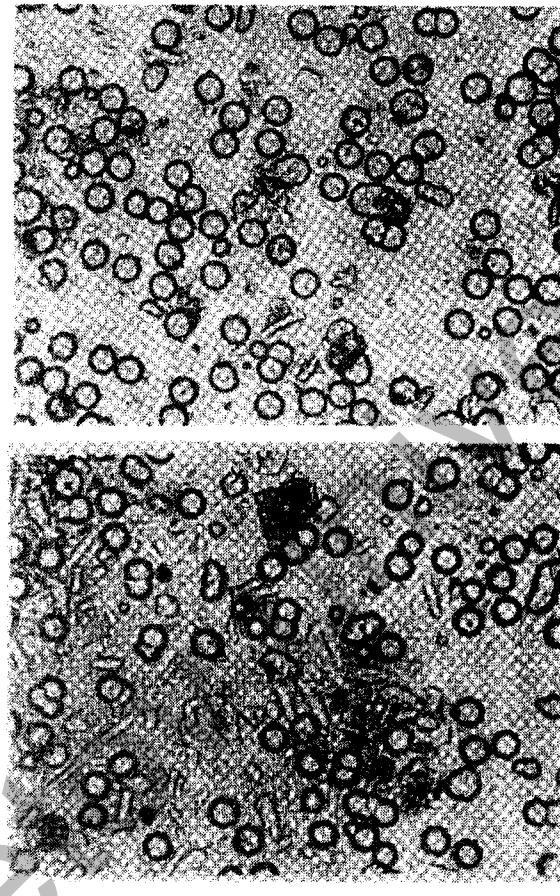
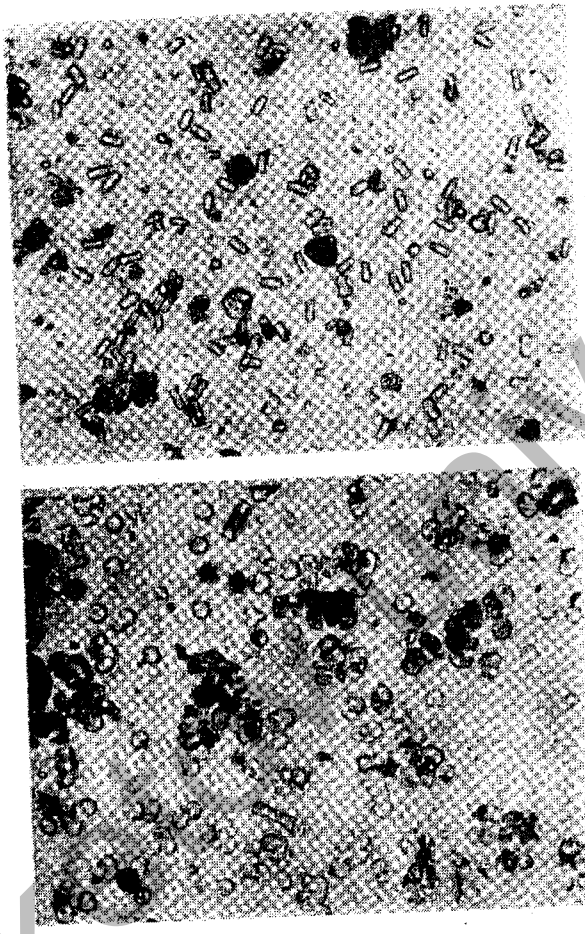


Рис. 19. Микрофотографии автоклавных шламов, в щелочных растворах, полученных обработкой фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 250 *г/л* и температурах *а* – 250, *б* – 270, *в, г* – 290^0. и кремневом модуле 2,5 (а, б, в) и 2,0 (г). ×250, без анализатора.

Created by free version of 2PDF



а

б

Created by free version of 2PDF

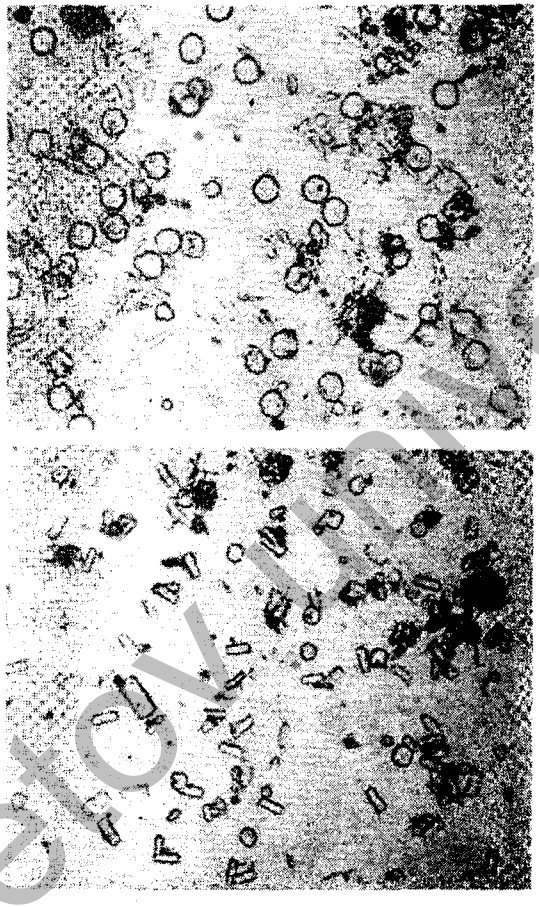


Рис. 20. Микрофотографии автоклавных шламов, в щелочных растворах, полученных обработкой фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 300 *г/л* при кремневом модуле 2,0 и температурах *а* – 250, *б* – 270, *в* – 280, *г* – 290^0. ×250, без анализатора.

Bukefov University
Created by free version of 2PDF

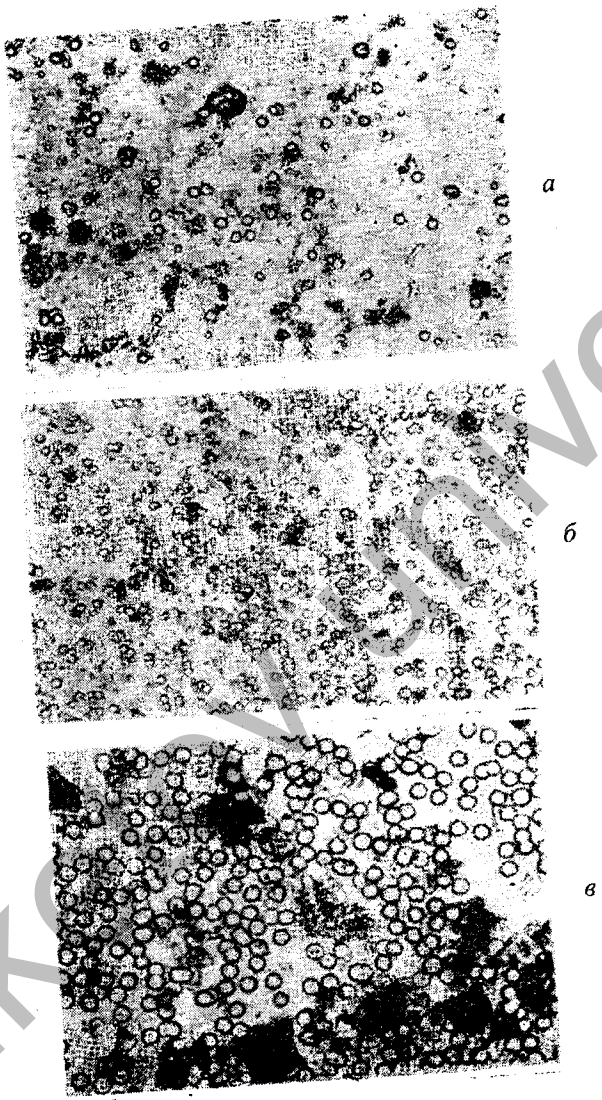


Рис. 21. Микрофотографии автоклавных шламов, полученных обработкой фосфорита щелочным раствором концентрации окиси натрия 300 *г/л* при кремневом модуле 2,5 и температурах *а* – 250, *б* – 270, *в* – 290^0. ×250, без анализатора.

Created by free version of 2PDF

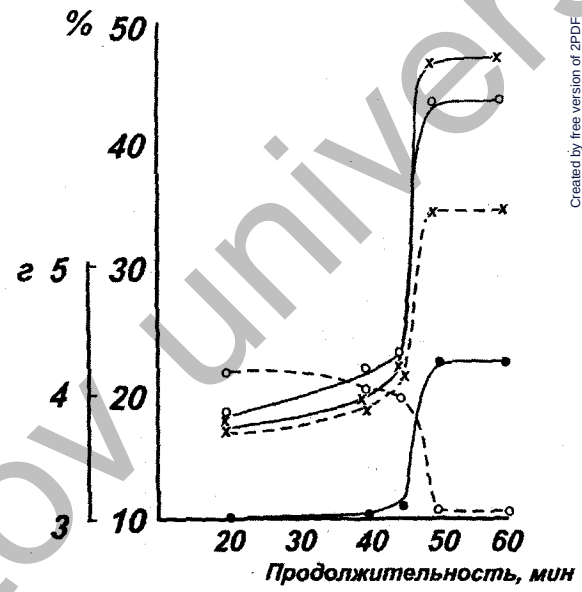


Рис.22. Зависимость результатов автоклавного разложения от продолжительности взаимодействия фосфорита с раствором концентрации окиси натрия 250 г/л при кремневом модуле 2,0 и температуре 370°С. Условные обозначения те же, что на рис. 9.

Created by free version of 2PDF

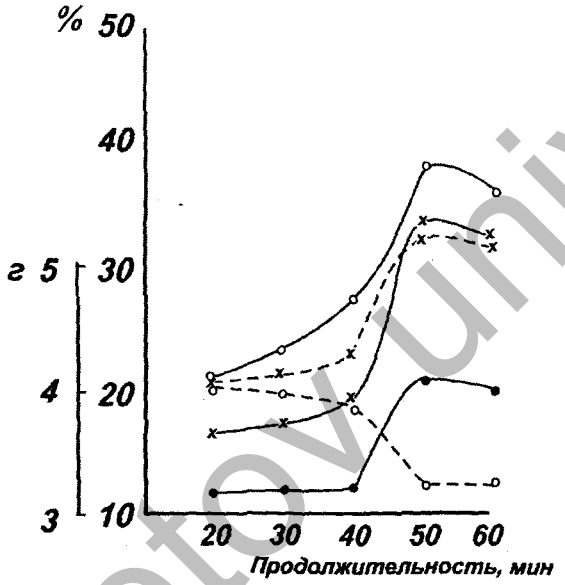


Рис.23. Зависимость результатов автоклавного разложения от продолжительности взаимодействия фосфорита с раствором концентрации окиси натрия 250 г/л при кремневом модуле 2,5 и температуре 270°С. Условные обозначения те же, что на рис. 9

Created by free version of 2PDF

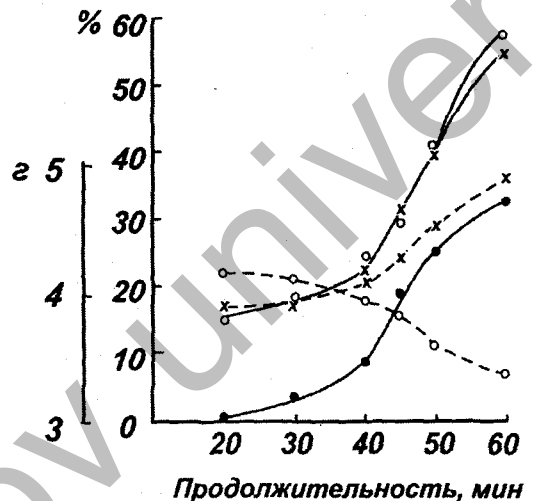


Рис.24. Зависимость результатов автоклавного разложения от продолжительности взаимодействия фосфорита с раствором концентрации окиси натрия 300 г/л при кремневом модуле 2,0 и температуре 270°С. Условные обозначения те же, что на рис. 9.

Created by free version of 2PDF

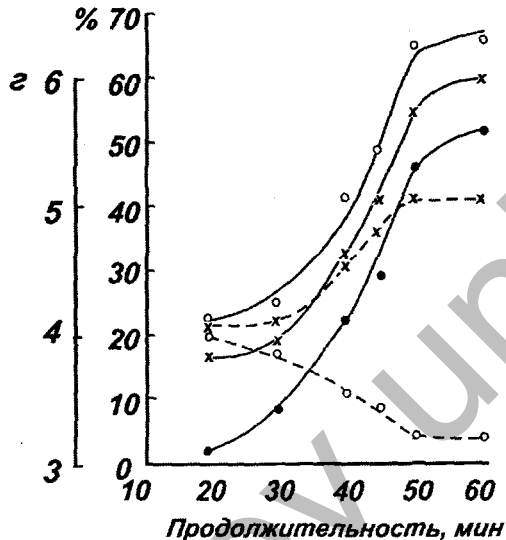


Рис.25. Зависимость результатов автоклавного разложения от продолжительности взаимодействия фосфорита с раствором концентрации окиси натрия 300 г/л при кремневом модуле 2,5 и температуре 270°С. Условные обозначения те же, что на рис. 9

Created by free version of 2PDF

Таким образом, автоклавный процесс следует проводить при 270-275°С. Температура 250-260°С, очевидно, недостаточна для разрушения связей в кристаллической решетке фосфорита; при более высоких температурах (280-590°С) ухудшается растворимость пятиокиси фосфора, в связи с чем тормозится разложение и усиливаются вторичные процессы.

В результате описанных систематических исследований с точки зрения непосредственного извлечения пятиокиси фосфора в раствор определились три важных параметра автоклавного процесса: концентрация щелочного раствора (окиси натрия 300-320 *г/л*), температура (270-275°С), продолжительность (80 минут). Возможные колебания указанных величин очень невелики и нежелательны.

Ниже приводятся результаты опытов по дополнительному уточнению оптимальных технологических параметров при температуре 270°С.

АВТОКЛАВНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ФОСФОРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 270°С

Продолжительность разложения. Соответствующие данные приведены в таблице 7 и на рисунках 22-25. Процесс во всех случаях получает за 35-40 минут заметное, а за 50-60 минут максимальное развитие.

Рассмотрим результаты кристаллооптического анализа. Как и следовало ожидать, при обработке раствором концентрации окиси натрия 250 *г/л* в шламе со временем возрастает содержание $Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ (рис. 26).

С увеличением концентрации щелочного раствора до 300 *г/л* в автоклавном шламе появляется призматическая фаза. В большом количестве призмы встречаются в осадках получасовых опытов (оп. 127-133). С увеличением продолжительности автоклавирования их содержание быстро убывает, а после 50-минутной выдержки новообразование (в оп. 136) уже целиком представлено $Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ с примесью пластинчатого фосфатного соединения (рис.27). При кремневом модуле, равном 2,0, процесс замещения призматической фазы натриево-кальциевым силикатом протекает несколько медленнее: призмы обнаружены во всех шламах.

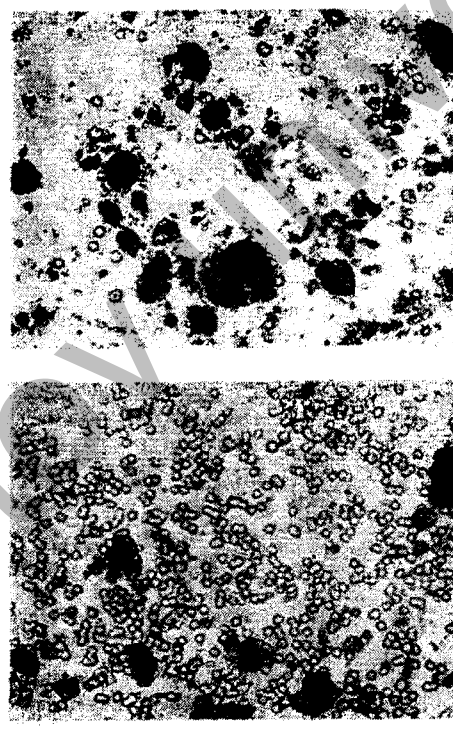
Таким образом, разложение фосфорита при температуре 270°С и кремневом модуле 2,5 раствором, содержащим окиси натрия 300 *г/л*, проходит следующие стадии:

Created by free version of 2PDF

Bukelov University

20-30 минут – кристаллизация натриево-кальциевого гидрофосфосиликата; при этом пятиокись фосфора распределяется между фосфоритом, новообразованием и раствором, ее извлечение в щелочной раствор невелико;

30-50 минут – кристаллизация $Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ и растворение натриево-кальциевого гидрофосфосиликата; к концу этой стадии большая часть пятиокиси фосфора находится в щелочном растворе, единственной фосфорсодержащей составляющей шлама становится остаток неразложившегося фосфорита, извлечение близко к максимальному;



а

б

Рис. 26. Микрофотографии автоклавных шламов, полученных в результате обработки фосфорита раствором концентрации окиси натрия 250 г/л при кремниевом модуле 2,5 в течение *а* — 45, *б* — 60 минут. × 250, без анализатора.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Таблица 7

Влияние продолжительности взаимодействия на результаты автоклавного разложения (Условия опытов: температура 270°, отношение Ж:Т=7)

№ опыта	Продолжительность, *мин*	Количество осадка, *г*	В осадке, %		Количество связанной SiO_2, %	Извлечение P_2O_5, %
			SiO_2	P_2O_5		
Концентрация окиси натрия 250 *г/л*						
Кремневый модуль 2,0						
116	20	3,03	18,10	21,90	17,4	18,0
117	40	3,09	19,70	20,40	19,3	22,2
118	45	3,12	21,58	19,95	21,4	23,3
119	50	4,26	34,32	10,87	46,5	43,0
120	60	4,26	34,48	10,80	46,7	43,3
Кремневый модуль 2,5						
121	20	3,17	20,46	20,30	16,4	20,6
122	30	3,18	21,26	19,60	17,2	23,0
123	40	3,21	22,88	18,45	18,7	27,0
124	50	4,07	31,87	12,50	33,0	37,5
125	60	3,97	31,32	12,75	31,7	35,8
Концентрация окиси натрия 300 *г/л*						
Кремневый модуль 2,0						
126	20	3,03	17,00	21,83	16,4	15,5
127	30	3,19	17,39	20,71	17,6	18,5
128	40	3,45	20,19	17,83	22,1	24,3
129	45	3,95	24,48	15,95	31,4	29,6
130	50	4,26	29,35	11,35	39,8	40,3
131	60	4,65	36,55	7,37	55,0	57,7
Кремневый модуль 2,5						
132	20	3,13	21,28	19,95	17,0	22,9
133	30	3,45	21,98	17,45	19,3	25,5
134	40	4,14	31,24	11,45	32,8	41,7
135	45	4,49	36,09	9,23	41,2	48,8
136	50	5,26	41,83	5,39	54,9	65,5
137	60	5,61	41,64	4,92	59,8	65,9

50-60 минут – кристаллизация $Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2$, продолжается накопление пятиокиси фосфора в растворе до предела, обусловленного ее растворимостью; после 60 минут – образование фосфатного пластинчатого соединения; пятиокись фосфора снова переходит в шлам, показатели процесса быстро ухудшаются.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

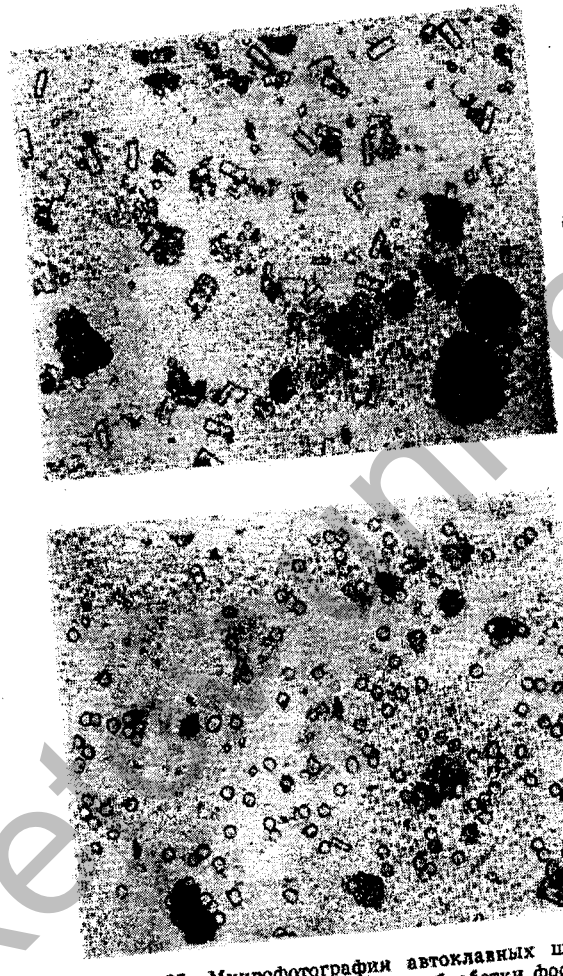
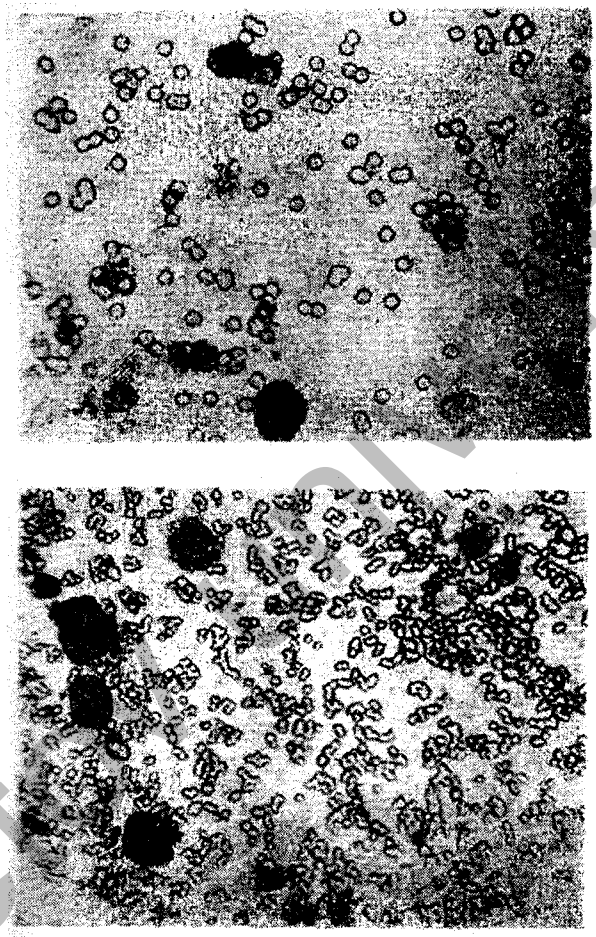


Рис. 27. Микрофотографии автоклавных шламов, полученных в результате обработки фосфорита раствором концентрации окиси натрия

Buketov University
Created by free version of 2PDF



300 *г/л* при кремневом модуле 2,5 *в течение* *а* — 30, *б* — 40, *в* — 45, *г* — 50 минут. × 250, без анализатора.

Концентрация окиси натрия. Зависимость извлечения пятиокиси фосфора от концентрации щелочного раствора при температуре 270°С и продолжительности 60 минут (табл. 8, рис. 28) в общем аналогична зависимости для температуры 290°С и продолжительности 30

Created by free version of 2PDF

минут, приведенной и подробно проанализированной выше (табл. 2, рис. 2).

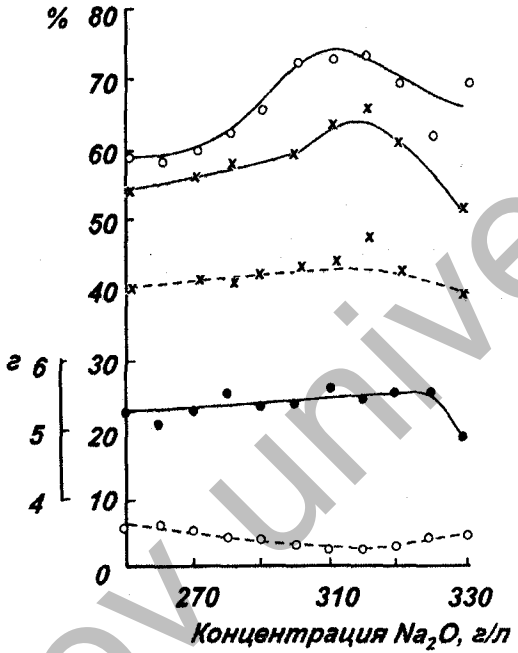


Рис.28. Влияние концентрации окиси натрия в растворе на результаты автоклавного разложения фосфорита при температуре 270°С. Условные обозначения те же, что на рис. 9.

Следовательно, оптимальная концентрация окиси натрия в исходном растворе находится в пределах 300-320 *г/л.*

Кремневый модуль. Результаты опытов по уточнению влияния кремневого модуля представлены в таблице 9 и на рисунке 29. Из данных таблицы 9 видно, что с увеличением кремневого модуля от 1,0 до 3,0 извлечение пятиокиси фосфора в раствор возрастает от 24,4 до 88,4%.

Описание процесса разложения фосфорита при указанном изменении величины кремневого модуля приведено ранее.

В высокомодульной области (в интервале 3,5-5,0) разложение ухудшается, извлечение пятиокиси фосфора снижается от 74,0 до 69,6%. Видимо, это объясняется уменьшением щелочности раствора за счет растворения больших навесок кремнекислоты.

Created by free version of 2PDF
Bukeov university

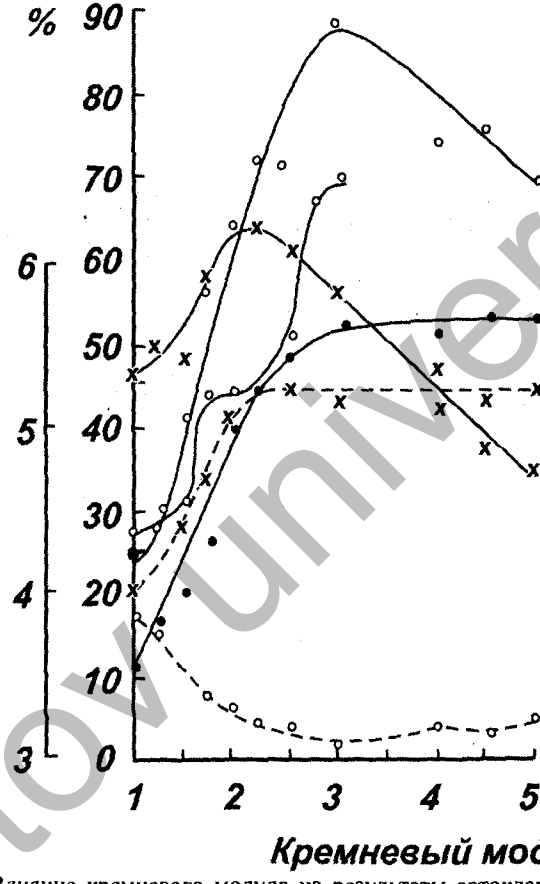


Рис.29. Влияние кремневого модуля на результаты автоклавного разложения фосфорита при температуре 270°С. Условные обозначения те же, что на рис. 9.

Отношение ж:т. Результаты исследования влияния отношения ж : т на извлечение пятиокиси фосфора в раствор представлены в таблице 10, на рисунке 30. Из этих данных видно, что при изменении величины ж:т от 3 до 12 извлечение пятиокиси равномерно возрастает от 21,2 до 87,3%. При дальнейшем увеличении ж:т до 18 извлечение пятиокиси фосфора остается практически на достигнутом уровне.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Таблица 8

Влияние концентрации окиси натрия на результаты автоклавного разложения (Условия опытов: температура 270°, кремневый модуль 2,5;продолжительность 60 *мин*; отношение Ж:Т=7)

№ опыта	Концентрация Na_2O, *г/л*	вес осадка, *г*	В осадке, %		Количество связанной SiO_2, %	Извлечение P_2O_5, %
			SiO_2	P_2O_5		
138	250	5,31	40,18	6,26	54,2	58,9
139	260	5,11	не опр.	6,70	не опр.	57,8
140	270	5,35	41,26	6,12	56,2	59,6
141	280	5,53	40,90	5,52	57,7	62,3
142	290	5,39	42,42	5,13	58,3	65,8
143	300	5,45	42,98	4,05	59,5	72,7
144	310	5,65	43,91	3,88	63,2	73,0
145	320	5,47	47,61	3,94	66,2	73,3
146	330	5,62	42,77	4,28	61,2	70,2
147	340	5,59	не опр.	5,52	не опр.	61,8
148	350	4,95	40,65	5,65	51,1	65,5

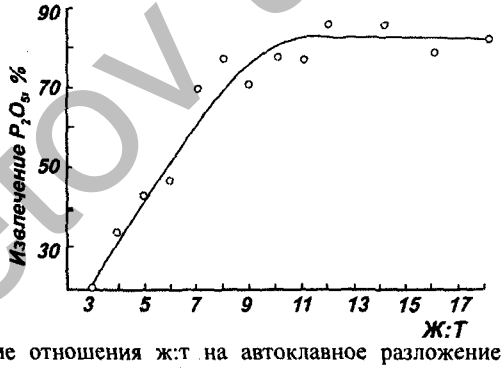


Рис.30. Влияние отношения ж:т на автоклавное разложение фосфоритного концентрата.

С изменением отношения ж:т, по-видимому, меняется фактическая концентрация окиси натрия: большие навески фосфорита в действительности обрабатываются более разбавленными, а малые – более концентрированными растворами.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Таблица 9

Зависимость результатов автоклавного разложения от величины кремневого модуля (Условия опытов: температура 270°, концентрация окиси натрия 300 *г/л*; продолжительность 60 *мин*; отношение Ж:Т=7)

№ опыта	Кремневый модуль	вес осадка, г	В осадке, %		Количество связанной SiO_2, %	Извлечение P_2O_5, %
			SiO_2	P_2O_5		
149	1,00	3,53	20,62	17,33	46,2	24,4
150	1,25	3,84	25,33	15,29	49,3	27,5
151	1,50	4,06	27,78	11,90	47,9	41,0
152	1,75	4,65	34,48	7,78	58,3	55,4
153	2,00	4,96	40,17	5,97	63,2	63,5
154	2,25	5,25	43,03	4,34	63,8	71,8
155	2,50	5,42	44,19	4,28	60,8	71,4
156	3,00	5,57	42,88	1,69	56,4	88,4
157	4,00	5,55	42,58	3,80	45,9	74,0
158	4,50	5,63	43,44	3,54	37,2	75,4
159	5,00	5,65	44,36	4,20	35,4	69,6

Таблица 10

Зависимость результатов автоклавного разложения от величины отношения Ж : Т (Условия опытов: температура 270°, концентрация окиси натрия 300 *г/л*; продолжительность 60 *мин*; кремневый модуль 2,5)

№ опыта	Кремневый модуль	вес осадка, г	В осадке, %		Количество связанной SiO_2, %	Извлечение P_2O_5, %
			SiO_2	P_2O_5		
160	3	12,39	34,38	12,03	44,2	21,2
161	4	10,11	37,44	9,20	52,2	34,5
162	5	8,20	38,89	7,92	55,0	43,2
163	6	6,82	39,69	7,35	55,7	47,0
164	8	4,75	43,55	3,37	56,3	77,5
165	9	3,97	41,17	4,41	50,7	72,3
166	10	3,53	4,91	3,45	50,8	78,5
167	11	3,21	42,64	3,64	51,7	77,4
168	12	3,01	45,80	1,99	56,2	87,3
169	14	2,58	45,80	2,00	55,8	87,3
170	16	2,04	42,10	3,54	45,9	79,8
171	18	1,75	42,60	2,90	45,2	84,0

Кристаллооптический анализ шламов подтверждает некоторое

Buketov University

Created by free version of 2PDF

увеличение фактической концентрации щелочного раствора с ростом отношения ж:т.

Шламы, полученные при низких отношениях ж:т (3-8), кроме неразложившегося фосфорита, содержат Na_2O CaO $2SiO_2$ и небольшое количество пластин фосфатного соединения (рис. 31, *а, б, в).* Увеличение ж:т до 14 несколько замедляет растворение призматического гидрофосфосиликата (результат повышения концентрации), так что в шламах после 60 минут взаимодействия еще обнаруживаются плохо образованные разъеденные призмы (рис. 31, *г, д, е).* С дальнейшим повышением отношения ж:т (16-18) содержание пятиокиси фосфора в системе настолько уменьшается, что становится возможной кристаллизация натриево-кальциевого гидросиликата. Это соединение в виде призм размерами до 5х15 *мк* (рис. 31, *ж*) составляет около половины новообразования в шламах опытов 170 и 171 (табл. 10).

При отношении ж:т, равном 12, достигается максимальное извлечение, но содержание пятиокиси фосфора в растворе остается низким. Оптимальным принято отношение ж:т = 7, так как при этом получаются достаточно высокие концентрация и извлечение пятиокиси фосфора. Немаловажно и то, что при этом отношении ж:т пульпа довольно жидкотекучая и хорошо фильтруется. Как было отмечено выше, отношение ж:т = 7 находится в области кристаллизации $Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2$.

Крупность фосфоритового концентрата. Для выяснения этого фактора было взято шесть классов крупности от -0,315+0,200 до -0,05 *мм.* Из данных таблицы 11 видно, что с увеличением тонины помола степень извлечения пятиокиси фосфора в раствор увеличивается и достигает максимального значения (88,4%) при крупности исходного сырья -0,05 *мм.* Поэтому оптимальной была принята крупность -0,05 *мм* и все опыты проводились при данной тонине помола.

Разложение фосфорита оборотными растворами. Предлагаемая технологическая схема предусматривает автоклавное разложение фосфоритового концентрата маточным щелочно-силикатно-фосфатным раствором, полученным после кристаллизации тринатрийфосфата и силиката натрия.

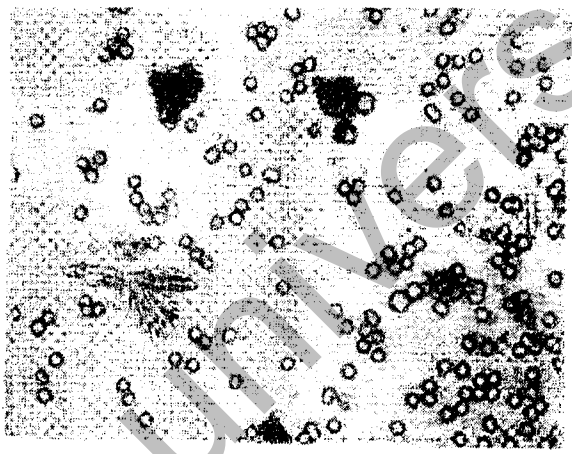
Маточные растворы после кристаллизации в зависимости от глубины протекания процесса содержат от 0,4 до 5*г/л* пятиокиси фосфора и до 40 *г/л* SiO_2.

Ниже приводятся результаты опытов по выяснению влияния окислов фосфора и кремния на извлечение пятиокиси фосфора в раствор при разложении фосфоритового концентрата (табл. 12).

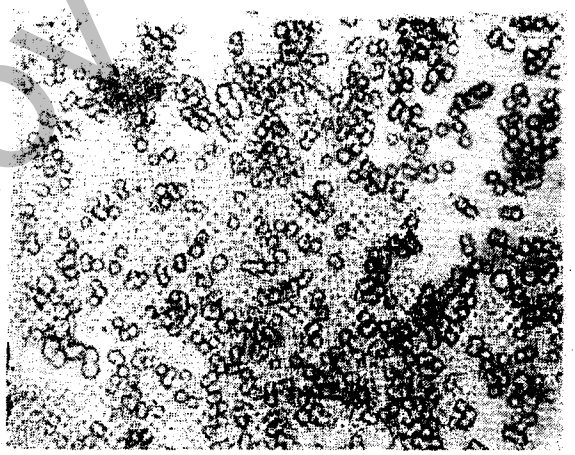
Результаты опытов показали, что содержание кремния в оборот-

Created by free version of 2PDF

ном растворе до 20 *г/л* не влияет отрицательно на извлечение пятиокиси фосфора в раствор и оно остается в пределах 88,4-84,2%. При дальнейшем увеличении содержания SiO_2 в оборотном растворе до 77*г/л* извлечение пятиокиси фосфора уменьшается и достигает всего 59,5%.



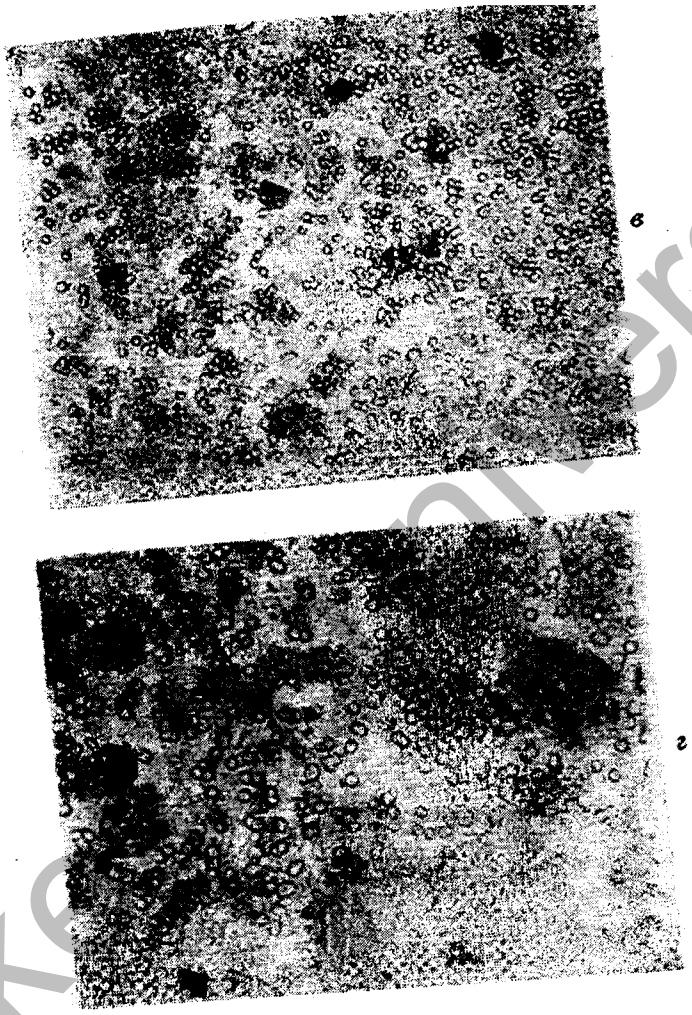
а



б

Buketov University

Created by free version of 2PDF



Created by free version of 2PDF

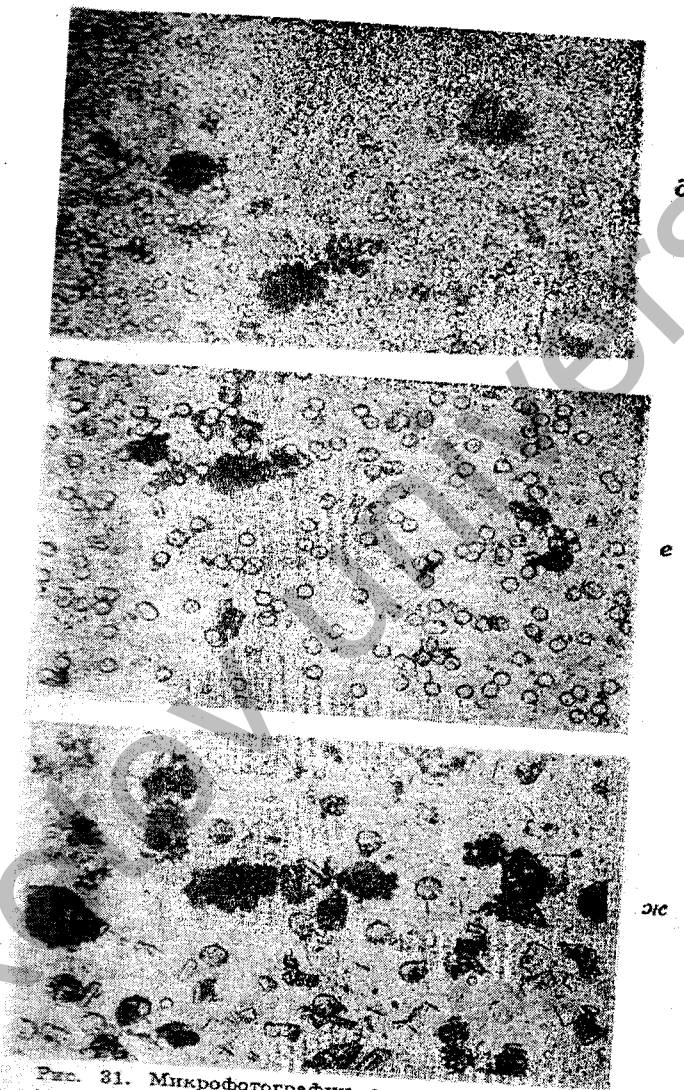


Рис. 31. Микрофотографии автоклавных шламов, полученных обработкой фосфоритового концентрата при отношении ж:т, равном *а* — 3, *б* — 5, *в* — 7, *г* — 8, *д* — 10, *е* — 12, *жс* — 18. × 250, без анализатора.

Created by free version of 2PDF

Таблица 11

Влияние крупности фосфоритового концентрата на результаты автоклавного разложения (Условия опытов: температура 270°, концентрация окиси натрия 300 *г/л*; продолжительность 60 *мин*; кремневый модуль 3,0; отношение Ж:Т=7)

№ опыта	Крупность, *мм*	вес осадка, *г*	В осадке, %		Количество связанной SiO_2, %	Извлечение P_2O_5, %
			SiO_2	P_2O_5		
172	-0,050	5,57	42,88	1,69	64,40	88,4
173	-0,063+ 0,050	5,43	44,62	3,22	57,18	78,5
174	-0,100+0,063	5.85	40,70	5,74	51,39	62,8
175	-0,160+0,100	5,50	37,92	8,26	49,22	44,8
176		5,31	37,62	8,45	47,10	45,4
177	-0,200+0,160	5,24	37,64	8,78	46,55	44,0
178		5,20	37,71	8,49	46,20	46,3
179	-0,315+0,200	4,53	33,12	11,30	35,41	35,6

Примечание. Содержание SiO_2 и P_2O_5 в пробах разной крупности колеблется в пределах допустимой ошибки анализа.

Присутствие пятиокиси фосфора в оборотном растворе, как и следовало ожидать, резко ухудшает показатели автоклавного процесса. Так, при содержании ее в оборотном растворе 0,89*г/л* извлечение составляет 74,1%, а при содержании 9,8*г/л* извлечения в раствор практически нет.

Таким образом, для оптимального проведения автоклавного разложения фосфоритового концентрата требуются оборотные растворы, содержащие двуокиси кремния не более 20*г/л*, пятиокиси фосфора – до 1 *г/л*.

Created by free version of 2PDF
Buketov university

Таблица 12

Автоклавное разложение фосфоритового концентрата оборотными растворами (Условия опытов: температура 270°, концентрация окиси натрия 300 *г/л*; продолжительность 60 *мин*; кремневый модуль 3,0)

№ опыта	Содержание в оборотном растворе, *г/л*		Вес осадка, *г*	В осадке, %		Извлечение P_2O_5, %
	SiO_2	P_2O_5		SiO_2	P_2O_5	
180	-	-	5,57	42,88	1,69	88,4
181	-	-	5,67	43,60	2,26	84,2
182	5,84	-	5,69	43,72	1,75	87,7
183	12,35	-	5,56	43,83	1,75	88,0
184	17,20	-	5,57	43,48	2,30	84,2
185	23,00	-	5,23	42,31	4,02	74,0
186	24,65	-	5,57	42,87	4,08	72,0
187	30,30	-	5,57	43,68	3,99	72,6
188	38,20	-	5,85	42,99	3,29	76,2
189	46,20	-	5,57	45,79	4,31	70,4
190	61,60	-	5,30	42,76	4,15	72,8
191	70,00	-	5,42	40,65	6,22	66,3
192	77,00	-	5,59	40,54	5,71	60,4
193	77,00	-	5,67	40,50	5,80	59,5
194	17,60	0,89	5,35	40,40	3,92	74,1
195	17,60	1,50	5,61	41,02	4,15	69,8
196	17,60	2,78	5,60	40,10	5,61	61,3
197	17,60	4,00	5,52	38,46	6,70	54,3
198	17,60	5,21	5,27	34,54	11,32	26,5
199	17,60	5,33	5,76	34,19	11,42	19,0
200	17,60	7,07	6,26	32,72	12,35	4,5
201	17,60	9,80	5,96	29,33	13,60	0,0

Выводы

1. Установлена возможность разложения фосфоритов автоклавным щелочным способом в присутствии кремнезема.

2. Найдены следующие оптимальные условия автоклавного процесса: температура 270-275°С, продолжительность 50-60 минут, концентрация окиси натрия в щелочном растворе 300-320 *г/л*, кремневый модуль 2,75-3,0, отношение ж:т, равное 7-8, крупность фосфоритового концентрата 0,050 *мм*. При этих условиях извлечение пятиокиси фосфора в раствор составляет до 90 %.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

3. В результате систематического изучения влияния различных параметров на показатели автоклавного щелочного процесса в общих чертах установлен механизм автоклавного разложения фосфорита щелочным раствором в присутствии кремнезема. Последовательность кристаллизации твердых фаз при выщелачивании такова: натриево-кальциевый гидрофосфосиликат – натриево-кальциевый силикат – фосфатное соединение неустановленного состава (все три соединения ранее не описаны). При проведении процесса в оптимальных условиях единственным новообразованием автоклавного шлама является натриево-кальциевый силикат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.И. Кельман, Е.Б. Бруцкус, Р.Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., Госхимиздат, 1963.

2. В.Ф. Гиллебранд , Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1960.

3. А.Б. Бектуров. Исследование химии и химической технологии термофосфатов. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1947.

4. Б.М. Гиммельфарб. Минералого-петрографические особенности фосфоритов СССР в свете их технологической переработки. В сб. «Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей» М., «Наука», 1966. Б.Д. Пономарев, В.С. Сажин. Щелочной гидрохимический способ переработки нефелинов. «Цветные металлы», 1957, № 2; К вопросу о механизме разложения нефелинов щелочными растворами. «Ж. прикл. химии», 1958, т. 31, № 8.

5. Ф.Е. Боровая, М.И. Равич. Растворимость карбоната и ортофосфата натрия в водных растворах гидроокиси натрия при повышенных температурах. «Ж. неорг. химии», 1968, т. 13, № 12.

6. Ван Безер. Фосфор и его соединения. М., ИЛ, 1962.

8. А.Н. Винчелл, Г. Винчелл. Оптические свойства искусственных минералов. М., «Мир», 1967.

9. Г.Л. Ахметова, М.Н. Казов, С.Ф.Ахметов, Р.А. Казова, Л.П. Стрельченко. Исследование условий кристаллизации нового натриево-кальциевого силиката. Наст, сборник.

10. С.Ф.Ахметов, Г.Л. Ахметова, Л.П. Стрельченко. Новый искусственный натриево-кальциевый силикат. Наст. сборник.

Created by free version of 2PDF
Bukovina University

М. Н. КАЗОВ, Р. А. КАЗОВА,
А. И. ЛЕБЕДЯНЦЕВА, Е. А. БУКЕТОВ

РАЗЛОЖЕНИЕ АКТЮБИНСКОГО ФОСФОРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ГИДРОХИМИЧЕСКИМ АВТОКЛАВНЫМ ЩЕЛОЧНЫМ СПОСОБОМ

Предлагаемая технология [1] может оказаться целесообразной и для переработки фосфоритов Актюбинской группы месторождений. Это довольно бедные (менее 20% пятиокиси фосфора после первичного обогащения) желваковые фосфориты песчанистого типа (более 30% SiO_2) с очень крупными общими запасами [2, 3]. Концентрат, получаемый из актюбинской руды, мало пригоден для переработки кислотными способами. Промышленное использование этих фосфоритов могло бы идти по линии производства фосфоритной муки, но это удобрение в районах развития месторождений не нужно [3]. Целесообразным способом их переработки может стать лишь электротермия, так как при этом не предъявляется высоких требований к качеству сырья и используется содержащийся в нем кремнезем. Актюбинский район в перспективе является третьей сырьевой базой страны, поэтому замена, хотя бы и частичная, сложного высокотемпературного электротермического процесса менее энергоемкой технологией желательна, и любые поиски в этом направлении следует считать актуальными.

В настоящей статье приводятся результаты проверки возможности применения автоклавного щелочного способа для. разложения некондиционного фосфоритового концентрата Актюбинского месторождения.

По данным работы [3], фосфориты этого месторождения преимущественно песчанистые, бедные фосфорным ангидридом. Концентрат после первичного обогащения содержит 15-18% P_2O_5.

Для исследований был взят фосфорит Богдановского участка после первичного обогащения. Проба этого фосфорита характеризуется следующим минералогическим составом: фосфатное вещество – 54, кварц – 34, глауконит – 5-6, лимонит – 1-2, кальцит – 0,4, гипс – 0,9%.

В нашем распоряжении была метаморфизированная разность светло-желтого цвета. Фосфатное вещество представлено фторапатитом и хлорапатитом.

Химический состав фосфорита (по данным лаборатории аналитической химии ХМИ АН КазССР): P_2O_5 – 16,17; CaO – 31,81; SiO_2 – 32,80; $A1_2O_3$ – 2,72; F – 2,40; C – 0,70; Fe_2O_3 – 1,21; п.п.п. – 9,41%.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Экспериментальная часть

Были проведены исследования влияния основных технологических факторов (концентрации щелочного раствора, температуры процесса, продолжительности выщелачивания, кремневого модуля) на разложение фосфорита. Методика проведения экспериментов описана ранее [1].

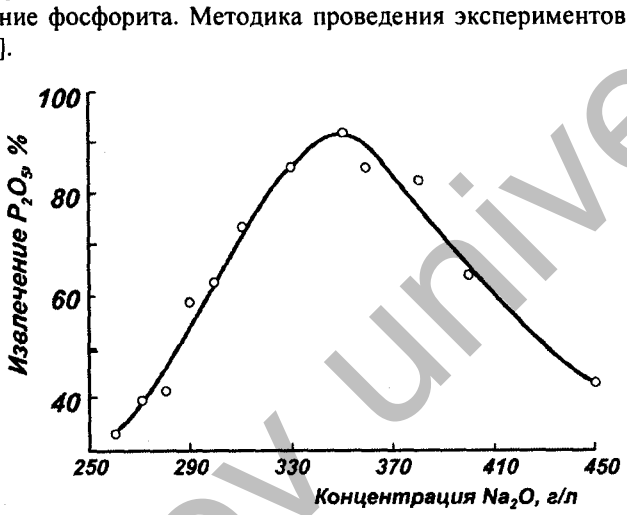


Рис. 1. Зависимость извлечения пятиокиси фосфора от концентрации щелочного раствора.

Поскольку результаты экспериментов зависели прежде всего от качества гарниссажной пленки на стенках автоклавов, то этому фактору придавалось особое значение.

Перед проведением систематических опытов по автоклавному разложению фосфорита была поставлена серия опытов по наращиванию гарниссажа. С этой целью в автоклавах проводился синтез $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}2SiO_2$ в оптимальных условиях [4].

В чистых автоклавах после первых 4-5 опытов получался натриево-кальциевый гидросиликат (признак еще не совсем качественного гарниссажа). И только после того, как синтезировался $Na_2O{\cdot}CaO{\cdot}2SiO_2$ (это происходило после 7-8 опытов) автоклав был готов к эксперименту.

Created by free version of 2PDF
Buketov university

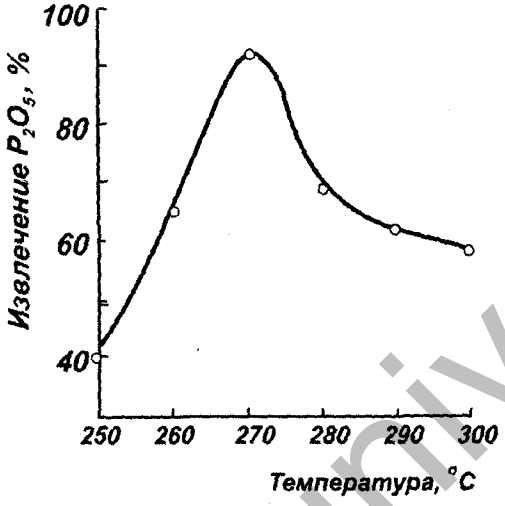


Рис. 2. Влияние температуры на результаты автоклавного разложения фосфоритов щелочным раствором.

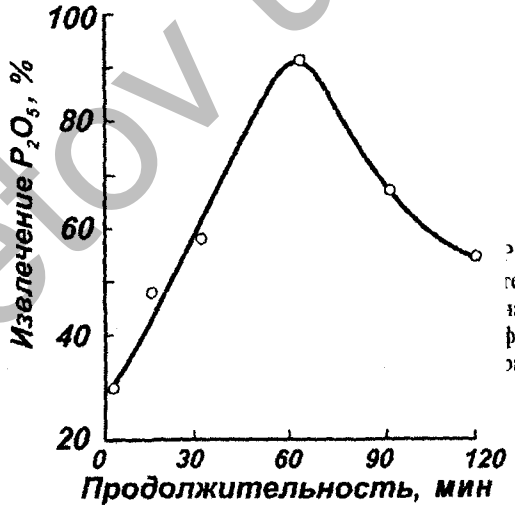


Рис. 3. Влияние продолжительности взаимодействия на результаты разложения фосфоритов щелочным раствором.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

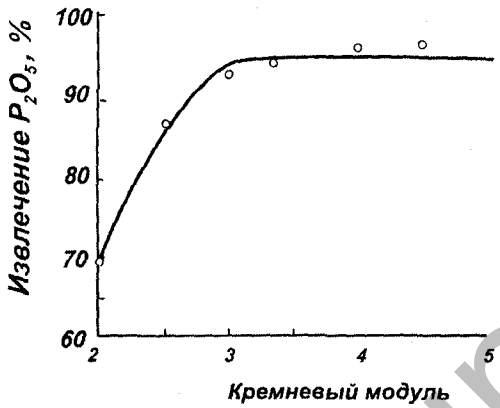


Рис. 4. Влияние величины кремневого модуля на результаты разложения фосфоритов щелочным раствором.

В таблицах 1, 2, 3, 4 и на рисунках 1, 2, 3, 4 представлены результаты экспериментов.

Таблица 1

Влияние концентрации окиси натрия на разложение фосфоритового концентрата (Условия опытов: температура 270°С, продолжительность 60 *мин*, отношение Ж:Т = 7, молекулярное отношение SiO_2:CaO=3,0)

№ опыта	Концентрация Na_2O, *г/л*	Вес осадка, *г*	В осадке %		Извлечение P_2O_5, %
			SiO_2	P_2O_5	
1	260	5,03	39,70	8,19	33,88
2	270	4,89	39,90	7,62	40,29
3	280	4,83	39,80	7,56	41,50
4	290	5,35	43,60	4,79	58,94
5	300	5,14	44,50	4,47	63,31
6	310	5,05	45,70	3,19	74,19
8	330	5,16	45,75	6,19	86,01
9	340	5,01	47,06	1,85	85,15
10	350	4,97	47,93	0,83	93,00
11	360	4,74	45,74	1,85	86,67
12	380	4,54	44,05	2,33	83,05
13	400	4,00	37,37	5,55	64,42

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Таблица 2

Влияние температуры на результаты автоклавного разложения (Условия опытов: продолжительность 60 минут, отношение Ж:Т = 7, молекулярное отношение SiO_2:CaO = 3,0; концентрация окиси натрия 350 *г/л*)

№ опыта	Температура, °С	Вес осадка, *г*	В осадке %		Извлечение P_2O_5, %
			SiO_2	P_2O_5	
15	250	4,10	37,90	9,54	40,02
16	260	4,73	40,08	4,85	65,56
17	270	4,97	47,93	0,83	93,00
18	280	5,38	43,30	3,78	69,45
19	290	4,96	42,13	4,85	63,11
20	300	5,11	41,81	5,23	59,00

Таблица 3

Влияние продолжительности взаимодействия на результаты автоклавного разложения (Условия опытов: температура 270°, отношение Ж:Т = 7, молекулярное отношение SiO_2:CaO = 3,0; концентрация окиси натрия 350 *г/л*)

№ опыта	Продолжительность, *мин*	количество осадка, *г*	В осадке %		Извлечение P_2O_5, %
			SiO_2	P_2O_5	
21	0	3,88	39,95	12,47	27,36
22	15	3,51	31,26	9,89	47,88
23	30	4,08	33,42	41,82	58,18
24	60	4,97	47,93	7,00	93,00
25	90	5,39	42,86	30,72	69,28
26	120	5,54	41,60	42,99	57,01

Таблица 4

Влияние молекулярного отношения SiO_2:CaO (кремневого модуля) на результаты автоклавного разложения (Условия опытов: концентрация окиси натрия 350 *г/л* ; температура 270°С, продолжительность 60 минут; отношение Ж:Т = 7)

№ опыта	Кремневый модуль	Вес осадка, *г*	В осадке %		Извлечение P_2O_5, %
			SiO_2	P_2O_5	
27	2,0	5,45	39,58	4,56	70,20
28	2,5	4,86	46,66	1,59	87,25
29	3,0	4,97	47,93	0,83	93,00
30	3,5	4,62	46,03	0,67	94,73
31	4,0	4,49	46,14	0,48	96,00
32	4,5	4,10	48,25	0,38	96,90
33	5,0	3,79	46,81	0,67	94,60

Обсуждение результатов

Анализ результатов опытов и сравнение их с данными, получен-

Buketov University

Created by free version of 2PDF

ными при разложении каратауских фосфоритов, показали следующее:

1. При разложении актюбинских фосфоритов щелочными растворами в присутствии кремнезема в основном проявляются те же закономерности, что и при обработке каратауских фосфоритов. Закономерности влияния температуры процесса, продолжительности обработки и концентрации щелочного раствора в основном соответствуют кривым при разложении каратауского фосфорита, но максимумы кривых выражены резче.

2. Максимум кривой (рис. 1) смещен в сторону большей концентрации окиси натрия; максимальное извлечение пятиокиси фосфора в раствор происходит при концентрации окиси натрия 350 *г/л*.

3. Увеличение концентрации щелочного раствора для разложения фосфорита объясняется, по-видимому, тем, что данная проба актюбинского фосфорита относится к метаморфизованным разностям и является более упорной.

4. Закономерность влияния величины кремневого модуля на извлечение пятиокиси фосфора в раствор из актюбинского фосфорита несколько отличается от полученной при автоклавном разложении каратауского фосфорита: с изменением величины кремневого модуля от 1 до 3 переход пятиокиси фосфора в раствор плавно возрастает, и затем, с увеличением кремневого модуля от 3,0 до 5,0, извлечение остается практически без изменения.

5. Показатели автоклавного процесса при разложении актюбинского фосфорита заметно улучшились по сравнению с разложением каратауского фосфорита: кривые зависимости извлечения P_2O_5 от разных факторов расположены выше; соответственно увеличилось максимальное извлечение пятиокиси фосфора в раствор на 5-7% и составило примерно 93-96%, что позволило получить растворы после выщелачивания с таким же содержанием P_2O_5 (около 12-13 *г/л* пятиокиси фосфора), как и в случае обработки более богатого по пятиокиси фосфора каратауского фосфорита.

Объясняется это тем, что благодаря высокому содержанию SiO_2 в актюбинском фосфорите при одинаковом отношении ж:т приходится дозировать в данном случае меньшую навеску кварцита и большую – фосфорита.

Улучшение показателей процесса автоклавной переработки актюбинского фосфорита, по-видимому, связано с тем, что данный фосфорит для гидрохимической щелочной обработки является более чистым сырьем, так как сумма полезных компонентов P_2O_5 и SiO_2 (если считать SiO_2 полезным компонентом) составляет здесь примерно 50%, в то время как в каратауском – около 40%. Не исключено и положительное

Created by free version of 2PDF

влияние более высокого содержания в актюбинском фосфорите окиси алюминия.

Таким образом, для гидрохимического щелочного способа переработки предпочтительнее некондиционные, богатые по кремнезему разновидности фосфоритов, подобные фосфоритам Актюбинского месторождения.

Выводы

1. Для разложения некондиционных фосфоритов Актюбинского месторождения использован гидрохимический щелочной способ переработки и показана возможность его применения.

2. Определены следующие оптимальные условия автоклавного процесса при ж:т, равном 7: температура – 270-275°С, продолжительность – 50-60 минут, концентрация окиси натрия в щелочном растворе – 340-350 *г/л,* кремневый модуль 3,0.

3. Установлено, что основные закономерности автоклавного процесса разложения актюбинского фосфорита щелочным раствором в основном аналогичны разложению каратауского фосфорита, хотя имеется заметное улучшение показателей процесса.

4. Показано, что некондиционный, с повышенным содержанием кремнезема, фосфорит – наиболее подходящее сырье для переработки гидрохимическим щелочным способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.А. Букетов, М.Н. Казов, Г.Л. Ахметова. Гидрохимический автоклавный щелочной способ переработки фосфоритов. Наст. сборник.

2. Е.А. Окнина. Методы химического анализа фосфатных руд. М., Госхимиздат, 1961.

3. Б.М. Гиммельфарб. Минералого-петрографические особенности фосфоритов СССР в свете их технологической переработки. В сб. «Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей». М., «Наука», 1966.

4. Г.Л. Ахметова, М.Н. Казов, С.Ф. Ахметов. О роли автоклавного гарниссажа в процессе щелочного разложения фосфоритового концентрата. Наст. сборник.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТОМ XIII

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РУДНОГО СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата·1972

247

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборнике приведены результаты исследований по подготовке железорудного сырья к плавке, улучшению качества агломератов и окатышей, технологии и интенсификации металлургических процессов выплавки чугуна и производства стали, прокатке черных металлов. Освещены пути рационального использования железных, марганцевых руд и известняков Казахстана в черной металлургии.

Сборник рассчитан на сотрудников научно-исследовательских институтов и инженерно-технических работников предприятий металлургической промышленности, преподавателей и аспирантов технических вузов.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Б. Г. Пластинин (ответственный редактор),
А. А. Акбердин (ответственный секретарь),
С. С. Волков (зам. ответственного редактора),
С. И. Лаппо, Т. Д. Такенов.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Т. Д. ТАКЕНОВ, С. И. ЛАППО, Е. А. БУКЕТОВ

РАВНОВЕСНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ГЕРМАНИЙ-КИСЛОРОД В УСЛОВИЯХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПЕРЕДЕЛА ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

В промышленности германий получают при сжигании, газификации и коксовании углей [1-5], а также при переделе полиметаллических руд [6-8]. Способ извлечения германия из германийсодержащих железных руд пока не найден [8].

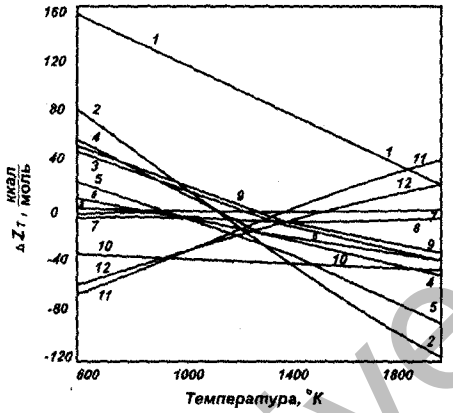
Для разработки рациональной технологии комплексного использования германийсодержащих железных руд существенно выяснить поведение германия в условиях пирометаллургического процесса. Определенную помощь в этом может оказать термодинамический анализ восстановления соединений германия при высоких температурах твердым углеродом, окисью углерода и водородом.

В железных рудах германий обычно ассоциируется в окисных соединениях, причем в небольшом количестве. При доменной плавке этот металл почти полностью переходит в чугун [9, 10], так как растворяется в металлическом железе [8]. Извлечение германия из растворов с железом практически невозможно ввиду его малой концентрации. Поэтому для комплексного использования германийсодержащих железных руд необходимо германий перевести в возгоны и улавливать его в пылях. При расчете термодинамических функций взаимодействия германия с газами-восстановителями (CO, H_2) и твердым углеродом предполагается, что германий в зависимости от условий процесса выделяется в виде металла, монооксиси и двуокиси. При температуре пирометаллургического процесса металлический германий и двуокись германия обладают низкой летучестью [11-13]. С точки зрения извлечения германия в возгоны представляет интерес монооксись германия, температура сублимации которой равна 815°C [14].

На основании данных работы [15] определены температурные зависимости изобарно-изотермических потенциалов реакций восстановления окислов германия твердым углеродом, окисью углерода и водородом (*см. рис.*). Аналитические выражения этих зависимостей приведены в таблице 1.

Created by free version of 2PDF

Buketov University



Температурные зависимости изобарно-изотермических потенциалов реакций (1-12) восстановления двуокиси германия твердым углеродом, окисью углерода и водородом.

Таблица 1

Температурные зависимости изобарно-изотермических потенциалов (ΔZ°_T) реакций восстановления окислов германия твердым углеродом, окисью углерода и водородом

№ реакции	Реакция	(T≤398°K)*	(T>1389°K, до 2000°)
1	$2GeO_2 = 2GeO(г) + O_2$	+239450 – 122,8 T	+236900 – 99,3 T
2	$2GeO_2 + 2C = 2GeO(г) + 2CO$	+184830 – 164,1 T	+150800 – 139,5 T
3	$2GeO_2 + 2CO = 2GeO(г) + 2CO_2$	+103200 – 80,4 T	+72760 – 58,5 T
4	$2GeO_2 + 2H_2 = 2GeO(г) + 2H_2O$	+118,960 – 95,5 T	+87000 – 71,6 T
5	$GeO_2 + 2C = Ge + 2CO$	+78700 – 84,8 T	+68900 – 78,2 T
6	$GeO_2 + C = Ge + CO_2$	+38320 – 43,1 T	+30000 – 37,8 T
7	$GeO_2 + 2CO = 2Ge + 2CO_2$	- 2950 – 1,42 T	- 9030 + 2,7 T
8	$GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$	+13980 – 16,3 T	+4970 – 10,4 T
9	$GeO_2 + Ge = 2GeO_{(г)}$	+105800 – 79,0 T	+81900 – 61,3 T
10	$2GeO_{(г)} + 2C = 2Ge + 2CO$	- 27750 – 6,08 T	- 13350 – 16,7 T
11	$2GeO_{(г)} + 2CO = 2Ge + 2CO_2$	- 110000 + 77,6 T	- 90960 + 64,0 T
12	$2GeO_{(г)} + 2H_2 = 2Ge + 2H_2O$	- 91730 + 62,6 T	- 76800 + 50,8 T

р*Температурные зависимости изобарно-изотермических потенциалов реакций (2-8, 10-12) имеют излом при температуре 1306°К, а для реакций (1,9) находятся в соответствии с данными [16] (Т – температура, °К)

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Достоверность термодинамического анализа проверили в вакуумной двуокиси германия водородом в равновесных циркуляционной установке проведением исследования по восстановлению условиях по методике, изложенной в [17]. Равновесие смеси H_2-H_2O достигалось над двуокисью германия, предварительно восстановленной на 16,35%. Таким образом, для взаимодействия двуокиси германия с водородом в интервале температур 1000-1300°К экспериментально получены отношения давления водяных паров к давлению водорода в равновесной газовой фазе, которые сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Экспериментальные значения соотношений P_{H_2O}/P_{H_2} и рассчитанных из них (по уравнению 1) величин равновесного давления газообразной моноокиси германия (P_{GeO}) над продуктами восстановления двуокиси германия

Температура, °К	Константа равновесия реакции (12) [15]	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ Наши данные	P_{GeO}		
			Над смесью GeO_2 + Ge [14]	Над продуктами восстанов-я GeO_2 по р-ции (12)	Над твердой моноокисью германия [14]
1000	1524,0	$1,6 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$6,76 \cdot 10^{-2}$
1100	178,2	$2,9 \cdot 10^2$	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	1,20
1200	29,80	$0,40 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{+3}$	$1,28 \cdot 10$
1300	8,23	$1,19 \cdot 10^2$	$8,42 \cdot 10^{-1}$	$1,45 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^2$

Для реакции 8 (табл. 1) в работе [15] приводятся величины константы равновесия ($K=P^2_{H_2O} - P^2_{H_2}$), значительно меньшие, чем полученные из наших экспериментальных равновесных соотношений паров P_{H_2O}/P_{H_2} над продуктами восстановления водородом*. Это объясняется тем, что в реальных условиях проведения процесса на равновесие 8 (табл. 1) накладываются побочные реакции с участием моноокиси германия (реакции 9, 12, табл. 1).

В случае образования газообразной моноокиси отношение P_{H_2O}/P_{H_2} в газовой фазе должно отвечать равновесию реакции (12)

$$K=(P_{H_2O}/P_{H_2})\cdot 1/P_{GeO} \qquad (1)$$

* Исследование фазового состава твердых продуктов восстановления окислов германия затруднительно по следующим причинам [14]: во-первых, моноокись германия в твердом состоянии неустойчива, особенно при повышенных температурах (выше 705°С), и распадается на германий и его двуокись; во-вторых, моноокись германия (сконденсированная резкой закалкой на холодильнике) в высшей степени аморфна и не дает линий на рентгенограммах. При конденсации без холодильника и довольно высоких температурах скорость диспропорционирования газообразной моноокиси выше скорости конденсации.

Created by free version of 2PDF

Buretov University

Исходя из значений этой константы [15] и значений P_{H_2O}/P_{H_2}, над продуктами восстановления GeO_2, полученных нами, по уравнению (1) рассчитаны равновесные упругости паров моноокиси германия при восстановлении двуокиси германия водородом в интервале температур 1000-1300°К, Эти расчетные величины, а также определенные по данным [14] значения равновесного давления GeO (г) над чистой моноокисью германия и смесью германия с его моноокисью приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, при 1200 и 1300°К значение равновесного давления моноокиси германия над продуктами восстановления GeO_2 практически соответствует P_{GeO} над чистой фазой GeO. В то же время такое давление GeO в изучаемой системе при 1000 и 1100°К ниже, чем над чистой моноокисью германия, но выше, чем над агрегатной смесью германия с его моноокисью.

Таким образом, при температуре выше 1300°К продуктом восстановления двуокиси германия является моноокись германия, а ниже 1300°К – германий металлический. При этом чем выше температура, тем больше выход металлического германия. Вышеуказанное достаточно хорошо согласуется с ходом изобарно-изотермических потенциалов реакций в системе Ge-O-H (табл. 1, рис.). Следовательно, исходные термодинамические функции окислов германия, использованные для расчета изобарно-изотермических потенциалов их восстановления и результаты термодинамического анализа достоверны.

По данным расчетов, восстановление двуокиси германия окисью углерода по механизму процесса делится на три стадии.

1. В интервале температур до 1272°К GeO_2 восстанавливается до металлического германия преимущественно по реакции 7 (табл. 1). Равновесие устанавливается между фазами GeO_2 и Ge.

2. При температурах 1272-1332°К* фаза GeO становится термодинамически устойчивой и восстановительный процесс двуокиси германия протекает до металлического германия через образование моноокиси германия и его восстановление (реакции 3, 11). Суммарно процесс описывается реакцией 7 (табл. 1), а германий и его двуокись находятся в равновесии.

3. При температуре выше 1332°К двуокись германия восстанавли-

---

* Теоретически указанного интервала не должно быть. Согласно правилу фаз Гиббса, он должен соответствовать точке трехфазного равновесия GeO_2-GeO-Ge. Однако затруднения в кристаллохимической перестройке кристаллических решеток фаз при фазовых превращениях могут служить объяснением данного экспериментально-расчетного результата.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

вается до моноокиси германия и только после полного перехода ее в моноокись последняя восстанавливается до металлического германия*, что подтверждается также данными [12, 18, 19] об образовании моноокиси германия в результате восстановления GeO_2 окисью углерода при температуре около 1000°С. Наряду с реакцией 3 (табл. 1) происходит также взаимодействие германия, образовавшегося при низкой температуре [14,20], и его двуокиси (не успевшей прореагировать с восстановителем) по реакции 9 (табл. 1).

Из вышеизложенного следует, что моноокись германия является такой же высокотемпературной фазой, как SiO_2, Cr_2O_3. В зонах печи с пониженной температурой моноокись германия может окисляться окислами железа по реакциям:

$$2GeO(г) + 2FeO = 2GeO_2 + 2Fe, \quad (2)$$

$$2GeO(г) + 2Fe_3O_4 = 2GeO_2 + 6FeO, \quad (3)$$

$$2GeO(г) + 6Fe_2O_3 = 2GeO_2 + 4Fe. \quad (4)$$

На основании температурных зависимостей изобарно-изотермических потенциалов реакций восстановления двуокиси германия (табл. 1) и окислов железа [21] твердым углеродом определены следующие аналитические выражения ΔZ^0_T от температуры:

для реакции (2)

$$\Delta Z^o_T = -109630+89,9T \quad (T \leq 1389°K), \quad (5)$$

для реакции (3)

$$\Delta Z^o_T = -93830+71,1T \quad (T \leq 1398°K), \quad (6)$$

для реакции (4)

$$\Delta Z^o_T = -123830+54,9T \quad (T \leq 1389°K),$$

$$\Delta Z^o_T = -89800+30,2T \quad (T \sim 1389° = 1700°K). \quad (7)$$

Из уравнений (5-7) видно, что газообразная моноокись окисляется вюститом до температуры 1240°К, магнетитом до 1320°К, а окисление гематитом происходит во всем интервале справедливости соотношения (7), т. е. до 1700°К.

Для подтверждения возможности взаимодействия моноокиси германия с окислами железа были проведены лабораторные опыты в атмосфере инертного газа (гелия) в интервале температур 1273-1573°К. Двуокись германия и металлический германий, смешанные в стехиометрическом соотношении, обеспечивающем получение моноокиси

* При такой высокой температуре $P_{GeO} > 1$ *атм* и моноокись германия интенсивно возгоняется из твердых продуктов процесса.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

германия, помещали в изометрическую зону печи в корундизовом тигле, над которой в непосредственной близости располагалась навеска гематита. Газообразная моноокись германия потоком гелия переносилась к гематиту. По данным рентгенографического анализа, гематит окисляет моноокись германия до двуокиси. На рентгенограммах помимо линий двуокиси германия, магнетита и остаточного гематита обнаружены линии, которые не удалось идентифицировать из-за отсутствия сведений в литературе. Эти линии предположительно относятся к соединениям двуокиси германия с окислами железа, об образовании которых сообщается в работе [22].

Выводы

1. Для реакций восстановления окислов германия водородом, окисью углерода и твердым углеродом при температуре 700-2000°К рассчитаны величины изобарно-изотермических потенциалов и определены аналитические выражения их температурных зависимостей.

2. На основании данных термодинамического анализа и результатов лабораторных опытов предложена наиболее термодинамически вероятная схема восстановления окислов германия. До 1272°К двуокись германия восстанавливается непосредственно до металлического германия, а выше 1332°К процесс восстановления носит ступенчатый характер (с образованием летучей моноокиси германия).

3. Показана возможность окисления моноокиси германия окислами железа при умеренно-высоких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р.Т. Азербаева, Л.В. Фаворская. О способах извлечения германия из углей. Труды Казахского научно-исследовательского ин-та минерального сырья, вып. I. Алма-Ата, 1959, С. 228.

2. О. Резнер. Получение германия высокой чистоты. Проблемы современной металлургии, вып. 5. М., 1955, С. 90.

3. А.В. Рожанец. Получение германия из энергетических углей в зарубежных странах. Редкие металлы; «Бюлл. ЦИИН ЦМ», вып. I, 1922, С. 9-22.

4. Forrest J.S., Smith A.C, Ward J.M. Germanium in power station boiler plant. «Nature», 1955, v. 175, P. 558.

5. Headle A. – «J. Mining Engng», 1953, № 5, P. 1011.

6. В.Н. Лексин. – В сб. «Металлургическая и химическая промышленность Казахстана», 1961, № 6, С. 102-106.

7. How Two Big Newcomers Will Produce Germanium.–«J. Mining Engng», 1956, № 5, P. 78-88.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

8. Производство германия за рубежом. «Бюлл. института «Цветметинформация», 1966; Turbil J. P., Fatsea G. A., Lecocq Y. Etude Magnetique et structurale du germaniure de fer Fe_3Ge cubique. «C. R. Acad. Sci.», 1966, № 14, P. 807-809.

9. В.В. Михайлов, А.А. Акбердин, С.В. Михайлов, С.М. Нартов. О поведении окислов германия при доменной плавке. «Вест. АН КазССР», 1966, 6, С. 83-84.

10. Труды Всесоюзного научно-исслед. горно-металлургического института ЦМ, № 7, 1961, С. 205-209.

11. Shimazaki E., Matsumoto N., Niwa K. – «Bull. Chem. Soc., Japan», 1957, v. 30, P. 969-971.

12. В.И. Давыдов, И.П. Диев. Труды Института металлургии УФ АН СССР, вып. 4. Свердловск, 1958, С. 23-24.

13. В.В. Фесенко, А. С. Болгар. Испарение тугоплавких соединений. М., «Металлургия», 1966, С. 35-36.

14. В.И. Давыдов. Германий. М., «Металлургия»,1964, С. 65.

15. Г. А. Бергман, Е. И. Шмук. Термодинамика реакций германия, протекающих при термической переработке угля. «Изв. АН СССР. ОТН, Металлургия и топливо», 1962, I , С. 60-66.

16. И.С. Куликов. Термическая диссоциация соединений. М., «Металлургия», 1966, С. 213.

17. А.А. Щепеткин, Л.Г. Хромых, В.Н. Богословский, М.Г. Журавлева, Г.И. Чуфаров. – «Докл. АН СССР», 1963, № 1, С. 124.

18. Rosner O. – «Z. Metallkunde», 1957, 48, № 3, s. 137-142.

19. Ryszek M.–«Hutnik» (польск.), 1959, № 10, С. 409-413.

20. Ю. М. Юшков. Металлургия полупроводников. М., Металлургиздат, 1960, С. 24.

21. К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов, нитридов. М., «Металлургия», 1965.

22. Monique Perez y Jorba, Collomque R. – «Compt. Rend.», 1966, Ser. C, 262, № 3, p. 275-277.

Bukeb of University
Created by free version of 2PDF

Г. В. МЕДВЕДЕВ, С. И. ЛАППО, Е. А. БУКЕТОВ,
Т. Г. ГАБДУЛЛИН, Т. Д. ТАКЕНОВ, П. В. ТОПИЛЬСКИЙ,
М. И. ДРУИНСКИЙ, Н. П. МЕЛИКАЕВ,
Н. В. РУКАВИШНИКОВ

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД КАЗАХСТАНА

Роль марганца в производстве стали исключительно велика. Однако большая часть марганца безвозвратно теряется при добыче руды, обогащении, получении на его основе сплавов и других стадиях передела. При выплавке стали используется лишь 23,3% от всего добываемого марганца [1,2].

Запасы богатых марганцевых руд быстро сокращаются. Поэтому в последние годы ведутся интенсивные исследования как по освоению технологии обогащения, исключающей выпуск низкосортных концентратов [3], так и по изысканию эффективных схем обогащения бедных марганцевых руд, низкосортных концентратов и шламов обогащения окисных руд.

Статья посвящена разработке более эффективных технологических схем переработки бедных марганцевых руд месторождений Центрального Казахстана.

Из общих балансовых запасов марганцевых руд СССР на долю Восточной зоны приходится всего 13%, в том числе на Казахстан 7%.

Наиболее крупными месторождениями в пределах Казахской ССР являются Атасуйское (Западный и Восточный Каражал, Большой Ктай), Ушкатын III, Джездинское и др. (табл. 1) [4, 6]. В настоящее время эксплуатируются Джездинское и Промежуточное месторождения Джездинско-Улутауской группы, а из Атасуйской группы к эксплуатации подготавливаются Западный Каражал и Большой Ктай.

Марганцевые руды Казахстана в основном бедные и труднообогатимые (кроме месторождения Ушкатын III) и себестоимость их переработки по существующим технологическим схемам высокая. Ввиду их специфических особенностей (руды труднообогатимые, но в то же время низкофосфористые) нами сделана попытка найти пути их эффективного использования в металлургической промышленности без применения сложных схем обогащения. Исследования проведены в двух направлениях.

Bukotov University
Created by free version of 2PDF

Таблица 1

Характеристика марганцевых руд *Центрального Казахстана*

Месторождение	Руда	Среднее содержание компонентов, %						
		Mn	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	P	П. п.п.
Западный Каражал	Первичная Окисленная	25,15 24,94	6,46 9,9	11,76 19,54	2,6 4,41	15,92 3,37	0,03 0,05	14,17 9,33
Восточный Каражал	первичная	27,0	12,3	19,8	5,7	10,00	0,05	-
Большой Ктай		27,3	12,2	17,8	6,8	2,0	0,04	-
Дальний Восток	Окисно-карбонатная	18,0	2,8	17,0	2,8	21,0	0,02	-
Ушкатын III	Окисленная Первичная	35,95 29,53	6,73 5,79	19,6 10,03	3,71 1,34	1,38 17,03	0,028 0,019	- 18,09

Прежде всего, применяя металлургические методы обогащения, а также комбинирование шихт из различных руд в зависимости от содержания кремнезема и окиси кальция, нами получены стандартные марки силикомарганца и рафинированного ферромарганца; во-вторых, методом бесшлаковой плавки с расчетом полного восстановления всех окислов шихты был получен сплав типа АМС.

Выплавка марганцовистого шлака. Для выплавки марганцовистого шлака использовались не обогащенные марганцевые руды Атасуйской группы месторождений и доменный коксик, составы которых приведены в таблице 2. Опытные плавки проводили на однофазной крупнолабораторной электропечи с проводящей подиной, оборудованной трансформатором мощностью 80*ква,* непрерывным процессом с закрытым колошником. Напряжение на низкой стороне трансформатора 22-24 *в,* сила тока 2000-2500 *а. Количество* восстановителя (доменный коксик) рассчитывали на полный переход железа в сплав. Шихту корректировали по данным экспресс-анализа на содержание железа в шлаке. Основные результаты опытов сведены в таблицу 3.

Богатый марганцовистый шлак (Mn = 42,4%, $Mn/SiO_2 > 1,6$) пригоден для выплавки среднеуглеродистых сортов ферромарганца. Бедный марганцовистый шлак (Mn = 24-38%, $Mn/SiO_2 < 1,6$) может быть использован для выплавки силикомарганца [5].

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Таблица 2

Химический состав шихтовых материалов, %

Материал	Mn	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P	П.п.п.	$\frac{Mn}{SiO_2}$
Марганцевая руда									
Восточный Каражал	27,5	7,5	11,35	2,37	6,66	0,6	0,066	-	2,4
Большой Ктай	27,0	6,04	20,1	8,17	3,85	2,33	0,04	8,25	1,4
Западный Каражал	22,08	13,0	24,55	6,45	2,22	1,74	0,04	-	0,9
Железо-марганцевая руда									
Большой Ктай	13,78	28,51	30,01	4,43	1,63	0,18	0,024	-	0,45
Западный Каражал	13,61	18,42	33,0	6,35	2,08	0,93	-	3,73	0,4
Марганцевая руда									
Западный Каражал	18,15	20,96	27,13	4,66	1,75	1,29	0,11	5,81	0,66
Зола коксика*	-	8,62	43,0	25,74	5,37	0,37	0,029	-	-

Из железо-марганцевых руд месторождений Большой Ктай и Западный Каражал получены шлаки с содержанием 18,6÷19,2% марганца и 3,24÷4,7% железа, которые в смеси с карбонатной рудой могут быть применены для выплавки стандартного силикомарганца [7].

В полупромышленных условиях технология выплавки марганцовистого шлака опробована из (предварительно дробленных до фракции -15*мм)* руд Западного Каражала следующего состава (%): марганца – 30,4; железа – 8,43; кремнезема – 17,7; окиси алюминия – 5,88; окиси кальция – 3,08; окиси магния – 1,68; фосфора – 0,05; п. п. п. – 8,25.

Опытные плавки проводили непрерывным процессом с закрытым колошником на трехфазной электропечи мощностью 1300 *ква* (табл. 3).

Получение силикомарганца. Для выплавки силикомарганца использовали карбонатные марганцевые руды месторождений Восточный Каражал (участок Дальний Восток) и Западный Каражал, окисные марганцевые руды месторождений Джезды и Ушкатын III и марганцовистые шлаки, полученные из руд Атасуйской группы (табл. 3, пробы *в* и *е*). Состав шихтовых материалов приведен в таблице 4. Восстановителем служил металлургический коксик.

Пустую породу бедных окисленных марганцевых руд преимущественно составляют окислы кремния. Для удовлетворительного извле-

Bukayev University

Created by free version of 2PDF

чения марганца из таких руд требуется большой расход извести (до 20% от веса руды) [8, 9]. Пустая порода карбонатных марганцевых руд содержит до 20% окиси кальция. При плавке силикомарганца из этих руд необходимо в шихту вводить значительное количество кремнезема, в том числе и для ошлакования части окислов пустой породы.

Из смеси бедной окисленной и карбонатной руд или бедного марганцовистого шлака и карбонатной руды можно выплавлять стандартный силикомарганец с высоким извлечением марганца в металл и относительно низкой кратностью шлака без введения дополнительных флюсующих добавок [7]. Этот принцип смешения руд с различным составом пустой породы и был заложен в основу разрабатываемой технологии выплавки силикомарганца из руд Казахстана.

Шихту рассчитывали из условий получения стандартного силикомарганца и шлака основностью 0,6-0,7. В лабораторной однофазной электропечи мощностью 80 *ква* проведены плавки из смеси окисленной джездинской и карбонатной (участок Дальний Восток) марганцевых руд; марганцовистого шлака (Mn – 34%), полученного из пробы *в* (табл. 3), из смеси ушкатынской и джездинской марганцевых руд и из смеси шлака (Mn – 24,4%), полученного из пробы *е,* и карбонатной марганцевой руды месторождения Западный Каражал (Mn – 26,6%). Основные показатели плавок приведены в таблице 5.

Со смесью ушкатынской и джездинской руд проведены полупромышленные плавки в трехфазной электропечи мощностью 1200 *ква,* подтвердившие показатели крупнолабораторной электропечи. Во всех случаях получен стандартный силикомарганец с удовлетворительными технико-экономическими показателями и низким содержанием фосфора. Себестоимость силикомарганца по ориентировочным предварительным расчетам значительно ниже, чем из концентратов Джездинского месторождения.

Выплавка рафинированного ферромарганца. Для получения рафинированных марок ферромарганца использовали марганцовистые шлаки, содержащие 39-42% Mn (табл. 3, проба *а, б*).

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Таблица 3

Основные технико-экономические показатели плавок марганцовистого шлака из марганцевых руд Атасуйской группы месторождений

Показатели плавки	Месторождение						
	Восточный Каражал (а) (Mn – 27..5%)	Большой Ктай (б) (Mn – 27..0%)	Западный Каражал (в) (Mn – 22,68%)	Большой Ктай (г) (Mn – 13,75%)	Западный Каражал (д) (Mn – 13.68%)	Западный Каражал (е) (Mn – 18,15)	Западный Каражал (ж) (Mn – 30,4%)
Расход сырья на *т* шлака, *кг*	1875	1650	1800	1600	1840	1660	1600
Марганцевая руда	190	100	145	200	150	170	175
Коксик	-	-	-	120	78	-	-
Известь	-	-	-	80	73	-	-
Опилки	1535	1200	1500	1610	1600	1500	1560
Расход электроэнергии, *квт·ч*	42.4	38,89	34,0	19,2	18.6	24,4	41,97
Средний состав шлака, %	1,0	1,96	2,02	4,7	3,2	5.0	0,9
Mn	22,2	29,4	34.03	45,5	48,0	41,4	25.5
Fe,	9.8	10,22	7,7	7,6	8,62	7,8	4,7
SiO_2	7.0	1.03	2,2	11,2	8.0	2,5	3,7
Al_2O_3	1.67	0.87	2,8	0.9	2,2	2,4	0.02
CaO	0.06	0.04	0,027	0,04	0,023	0,04	
MgO	1.9	1.4	1,0	0,42	0,39	0,6	1,65
P							
Mn/SiO_2	57,0	15,4	12,91	14,73	7,7	13,64	-
Средний состав металла, %	35,0	76,0	79,0	75,0	85,0	81,64	-
Mn	0,6	0,14	1,7	5,9	3.0	3,78	-
Fe,	0,18	0,30	0,28	0,1	0,25	0,45	-
Si	530	600	555	600	540	600	-
P	14	4	9	10	19	12,6	16
	82	90	83	87	73	81,0	80

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Таблица 4

Химический состав шихтовых материалов

Материал	Mn	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P	П.п.п	BaO
Марганцевая руда Западный Каражал	26,62	6,75	18,5	Не опр.	16,31	Не опр.	0,036	13,75	0,15
Джездинская окисная руда	21,34	3,11	41,32	8,83	3,26	1,05	0,04	5,15	Не опр.
Марганцевая руда, Дальний Восток	20,35	2,57	17,55	2,57	18,12	2,09	0,051	20,58	То же
Марганцевая руда месторождения Ушкатын III	36,5	5,68	15,86	5,39	2,14	2,55	0,044	12,49	»
Джездинская марганцевая руда	21,43	3,6	46,9	10,43	1,76	1,56	0,04	3,62	»

Таблица 5

Основные технико-экономические показатели плавок силикомарганца из марганцевых руд и шлака

Показатели плавки	Шихтовка			
	а	*б*	*в*	*г*
Руда джездинская некондиционная (Mn – 21%, 34-21,43%), *кг*	1840	-	1000	-
Марганцевая руда месторождения Дальний Восток (Mn – 20,35%,), *кг*	1840	-	-	-
Марганцевая руда месторождения Ушкатын (Mn – 36,5%,), *кг*	-	-	1860	-
Марганцевая руда месторождения Западный Каражал (Mn – 26,62%,), *кг*	-	1500	-	-
Марганцовистый шлак (Mn – 34,0%), *кг*	-	-	-	3670
Марганцовистый шлак (Mn – 24,45%), *кг*	-	1500	385	-
Известняк, *кг*				
Известь, *кг*				340
Коксик, *кг*	635	590	700	770
Средний состав металла, % Mn	69,77	63,56	65,3	68,8
Si	17,9	15,14	15,2	14,3
P	0,1-0,5	0,074	0,102	0,11
Состав шлака, % Mn	6	6,43	7,5	14,6
SiO_2	42	38,04	38,2	41,2
$CaO+MgO/SiO_2$	0,65	0,77	0,6	0,35
Al_2O_3	13-14	14,73	20,82	12,8
Кратность шлака	1,7	1,1	1,2	2,5
Распределение марганца, %:				
В металл	85,5	84,0	73,0	55*
В шлак	13,9	9,6	10,8	27

*Низкое извлечение марганца в сплав объясняется малой основностью шлака

Bukeov university
Created by free version of 2PDF

Восстановитель - сплав АМС (40,3% Mn, 39,07% Si, 7,62% Al, 0,04% P и 0,58% C), выплавленный из джездинской марганцевой руды. Флюсующая добавка – известь.

Эксперименты проводили в лабораторной двухэлектродной однофазной электропечи мощностью 80 *ква* периодическим процессом. Продолжительность плавки 2-2,5 *час.* Напряжение 48 *в*, сила тока 2035 *а.* Результаты опытов сведены в таблицу 6.

Таблица 6

Основные технические показатели плавки рафинированных марок ферромарганца

Показатели плавки	Содержание марганца в исходном шлаке,%		
	42,4		38,89
Расход сырых материалов, кг			
Богатый марганцовистый шлак	2650	2430	3000
Сплав АМС	450	438	500
известь	2100	1900	2600*
Средний состав металла, %			
Mn	85.0	87.5	82,3
Si	1.0	1.7	1,04
P	0.04	0.05	0,09
C	1.0	0.4	0,9
Состав шлака, %			
Mn	11.0	10,6	12,0
SiO_2	24,5	27,8	26,73
Al_2O_3	10,0	7,5	7,1
CaO	45,0	44,0	41,8
MgO	4,2	4,0	6,2
Кратность шлака, %	4,2	4,0	4,6
Распределение марганца, %			
В металл	63	67	59
В шлак	31		33
Мощность электропечи, *ква*	80	1300	80

*Большой расход извести объясняется низким содержанием CaO («пушонка

Для полупромышленных испытаний использовали трехфазную электропечь мощностью 1300 *ква* при напряжении 115*в* и силе тока 3000*а.* Во всех случаях получен низкофосфористый малоуглеродистый ферромарганец, часто применяемый в производстве марганцовистой стали вместо металлического марганца марок Мн1 и Мн2 [10].

Выплавка комплексного сплава АМС. Учитывая комплексный состав марганцевых руд, была разработана основа технологии получе-

Buketov University

Created by free version of 2PDF

ния сплава АМС (алюминий-марганец-кремний) из марганцевых руд методом их полного восстановления высокозольным экибастузским углем [11]. Химический состав шихтовых материалов, используемых в лабораторных плавках, приведен в таблице 7.

Таблица 7

Химический состав марганцевых руд, %

Материал	Mn	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P	П.п.п.
Джездинская руда	19,2	44,2	8,8	2,5	1,0	0,063	3,74
Чиатурская руда (IV сорт)	23,4	34,4	4,6	5,1	1,4	0,204	16,3
Никопольская руда (III сорт)	22,0	36,0	2,3	2,0	1,2	0,144	9,0
Зола экибастузского угля*	-	56,2	24,6	2,6	0,8	0,06	-

*Технический состав угля, %: зола – 43,2, летучие – 16,2.

Опытные плавки проводили в однофазной с проводящей подиной электропечи мощностью 80*ква*. Напряжение на низкой стороне трансформатора 20-24*в*, сила тока 1500-2500 *а*. Шихту рассчитывали с учетом полного восстановления всех окислов руды и золы угля. Состав полученного сплава приведен в таблице 8.

Таблица 8

Химический состав сплава АМС, %

Руда для получения сплава АМС	Mn	Si	Al	P	C
Джездинская	22-25	48-51	8-12	0,02-0,06	0,35-0,5
Чиатурская	45,0	32,0	6,2	0,16	0,5
Никопольская	43,0	34,0	3,9	0,14	-

Разработанная в лабораторных условиях технология выплавки сплава АМС обеспечивает переход марганца из шихты в сплав 80-90%, кремния 70-80% и алюминия 50-60%. Расход руды на 1*т* сплава составляет 1,5-1,7*т*, угля – 1,6-1,7*т*. В сплаве находится более низкий процент фосфора, чем при выплавке других видов марганцевых сплавов. Так, в сплаве АМС, выплавленном из чиатурских и никопольских высокофосфористых низкосортных концентратов, фосфора было в среднем 0,14 и 0,16%, в то время как в силикомарганце, выплавленном из этих же концентратов и на той же электропечи, содержание фосфора составило соответственно 0,45 и 0,60%.

По результатам лабораторных исследований проведены полупро-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

мышленные испытания разработанной технологии в трехфазной электропечи мощностью 1300 *ква* на Актюбинском заводе ферросплавов, затем продолжены в однофазной электропечи мощностью 1000 *ква* Зестафонского завода ферросплавов и завершены на Ермаковском заводе ферросплавов в трехфазной электропечи мощностью 1200 *ква*, где опробовали руды Джездинского, Атасуйского (Западный Каражал и Большой Ктай) и Ушкатынского месторождений.

Печь Актюбинского завода ферросплавов имеет недостаточную удельную мощность в восстановительной зоне, поэтому технологию непрерывной плавки отработать не удалось. Тем не менее опыты показали принципиальную возможность получения комплексного сплава АМС одностадийным бесшлаковым методом.

В серии полупромышленных опытов на Зестафонском ферросплавном заводе проведены исследования как по подготовке шихты (брикетирование и окомкование), так и по выплавке сплава АМС из кусковых, брикетированных и окомкованных (окатыши) шихтовых материалов. Для окускования джездинскую руду и экибастузский уголь предварительно измельчали в щековой дробилке и стержневой мельнице. Шихту - смесь из 90*кг* джездинской марганцевой руды и 100*кг* экибастузского угля, увлажненную водным раствором сульфитно-спиртовой барды, брикетировали на машине типа УБМ (завод «Ленбрикетмаш»). Давление, развиваемое прессом, 152*кг/см*^{2}, размер брикетов 55х45х35 *мм*.

Окатыши готовили на промышленном грануляторе с диаметром тарели 3000*мм* и высотой борта 700*мм*. В соответствии с подготовкой шихты проведено три серии плавок. Для первой серии использовали грохоченную руду и уголь фракции плюс 8*мм* и минус 40*мм*. Напряжение на вторичной стороне составляло 38,5 и 49*в*. Самые высокие технологические показатели получены на напряжении 49 *в*. Поэтому вторая (на окатанной шихте) и третья (на брикетированной шихте) серии плавок проводили при этом напряжении (табл. 9).

При выплавке сплава АМС на окомкованной шихте (окатыши и брикеты) улучшаются условия восстановления трудновосстановимых окислов. Однако по всем остальным показателям по результатам опытов более эффективен вариант выплавки на сортированных руде и угле.

Печь Ермаковского завода ферросплавов мощностью 1200 *ква* оборудована трансформатором типа ЭТМН-1600/10. На низкой стороне трансформатора имеется 36 ступеней напряжения в интервале 39,4-203 *в*. Рабочее пространство ванны печи выполнено из угольных бло-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

ков, теплоизоляция – из шамотного кирпича, магнезитового порошка и асбеста. Сплав АМС из джездинской руды выплавляли на вторичном напряжении 39,4*в*, сила тока не более 7*ка*, cosφ 0,84-0,86, процесс проходил с закрытым колошником. При отклонении от оптимальной шихты (недостаток восстановителя) колошник шлаковался. Для устранения этого явления следует снизить навеску руды в колошнике. При избытке восстановителя глубина погружения электродов в шихту уменьшается. С добавкой руды погружение электродов в шихту увеличивается. Отклонения от нормального хода процесса сравнительно легко устранялись корректировкой шихты.

При выплавке сплава АМС из каражальской руды работа печи улучшилась. В этой руде меньше таких трудновосстановимых окислов, как кремнезем и глинозем и больше легковосстановимых (окислы железа и марганца). Это позволило поднять вторичное напряжение до 42,2*в*, а затем и до 47*в*. Cosφ увеличился с 0,88 до 0,90. Примерно в 1,5 раза повысилась и производительность печи [12].

Наиболее широкие полупромышленные испытания технологии выплавки сплава АМС проведены из марганцевых руд месторождения Большой Ктай. Использовались сортированная и рядовая руды, а также отсевы руды. Лучшие результаты получены на сортированной руде.

Сплав АМС из ушкатынской руды выплавляли на напряжении от 39 до 43*в*. В процессе опытов зольность и влажность угля значительно колебались, что вызывало необходимость частой корректировки шихты. Содержание алюминия в металле также колебалось (от 0,2 до 8%). Однако в целом при выплавке сплава АМС из ушкатынской руды получены удовлетворительные результаты (табл. 9).

В процессе полупромышленных испытаний технологии выплавки сплава АМС получено более 200 *т* металла, который испытан в качестве раскислителя стали в промышленных условиях на шести металлургических заводах страны, и с его применением выплавлено около 20 тыс. *т* стали [13, 14].

Сплав АМС при раскислении стали заменяет частично или полностью (в зависимости от марки раскисляемой стали и состава сплава АМС) 45%-ный ферросилиций, ферромарганец и алюминий. Применяли его для раскисления наиболее массовых марок стали (3 сп, 5 сп, углеродистые 10, 20, 35, 40, 45, Д, хромистые 40х, 41х, 45х, хромоникелевая 40хн, конвертерная 10 сп и др.).

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Основные показатели полупромышленных плавок сплава АМС *Таблица 9*

Показатели плавки	Актюбинский завод ферросплавов	Зестафонский завод ферросплавов			Ермаковский			
		Рядовая	окатыши	брикеты	Джездинская руда	Каражальская руда	Большой Ктай	Ушкатын III
Время работы, сутки	5	8	5	3	20	11	51,4	18
Израсходовано, *т*	9,773	13,150	7,560	4.675	26,673	21,207	121,8	27,9
Руды	8,520	13900	8,730	5,195	85900	26,464	93,8	24,2
Угля	50341	99480	60600	35150	20800	51000	118800	-
Электроэнергии, *квт·ч*	3,390	8,345	5,163	2,668	16,755	15,285	80.4	15,6
Получено сплава, *т*	31.1	19,40	13,39	14,14	22,5	27,8	22,7	37,4
Химический состав руды, %	40.95	43,60	52,8	54,00	40,1	24,0	27.6	20,00
Mn	2.2	1,28	2,65	3,20	1,0	1,3	1,1	1,37
SiO_2	1.1	1,50	1,50	1,50	1,0	-	0,2	0,28
CaO	7.8	8,82	14,30	14,28	7,4	3,6	2,4	6,7
MgO	3.3	2,74	4,70	4,57	3,3	13,5	20,5	6,5
Al_2O_3	-	0,07	0,105	0,09	0,04	-	0,09	0,06
Fe	35,0	40,20	60,60	65,40	40,0	40,0	32,4	43,8
P	40,0	29,17	23,80	21,09	33,4	31,4	27,3	50,2
Зольность угля, %	41,9	44,75	48,14	47,57	38,0	31,6	28,8	26,9
Средний состав сплава, %	5,8	9,51	14,52	14,15	6,4	4,4	5,3	1,47
Mn,	58,0	92,47	90,80	71,20	80,7 (90,0)*	80,7	83.8	75,0
Si,	52,5	70,83	57,80	82,60	65,4 (75,4)*	83,2	80.8	-
Al	27,5	58,57	80,20	76,80	34,2 (39,6)*	31,4	56.0	-
	2,89	1,570	1,520	1,750	1,77 (1,60)*	1,40	1,52	1,79
	2,50	1,670	1600	1,840	2,15 (1,86)*	1,75	1,17	1,55
	14850	11945	11720	13.020	12500	7800	7200	10500

* показатели последних 6 суток работы

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Во всех случаях сталь, раскисленная сплавом АМС, по своим свойствам соответствовала требованиям ГОСТов и техническим условиям. Предварительные данные заводов показали, что затраты на раскисление снижаются с 0,2 до 0,8 *руб.* на *т* годного. В настоящее время производство отечественных марганцевых сплавов сосредоточено в Западной зоне страны на базе Чиатурского и Никопольского месторождений, в то время как около половины их выплавки потребляется в восточной (включая Урал) зоне, где лишь в небольших количествах планируется выпуск силикомарганца (из окускованных концентратов Джездинского месторождения), себестоимость которого будет более чем в 1,5 раза выше себестоимости силикомарганца из чиатурских и никопольских марганцевых руд.

Таким образом, проблема приближения производства марганцевых сплавов к потребителям на Востоке страны, где имеется развитая металлургическая промышленность, до сих пор еще не решена.

Систематические исследования, проведенные Химико-металлургическим институтом совместно с Ермаковским заводом ферросплавов на базе Атасуйского и Джездинского, а также нового месторождения Ушкатын III, направлены на определение путей использования марганцевых руд Казахстана в металлургической промышленности.

В лабораторных условиях разработана технология выплавки силикомарганца из смеси окисных джездинских и карбонатных (участок Дальний Восток) марганцевых руд, и, несмотря на сравнительно низкое в них содержание марганца, получен сплав с высокими технико-экономическими показателями. По ориентировочным расчетам, себестоимость силикомарганца в 1,6 раза ниже, чем проектная себестоимость при выплавке из концентратов Джездинского месторождения.

Высокое извлечение марганца и низкая себестоимость обусловлены тем, что технология выплавки силикомарганца состоит из одного передела, а шихта представлена двумя сортами руд и восстановителя без внесения каких-либо флюсующих добавок.

Вместо карбонатных руд месторождения участка Дальний Восток для выплавки силикомарганца могут быть использованы первичные марганцевые руды месторождения Ушкатын III и карбонатно-окисные месторождения Западный Каражал с более высокими показателями производства силикомарганца, так как содержание марганца в этих рудах выше.

При выплавке высокомарганцовистого шлака и на его основе (с использованием в качестве восстановителя сплава АМС) среднеуглеродистого ферромарганца из исходной руды извлекается почти вдвое больше, чем при

Buketov University
Created by free version of 2PDF

выплавке из концентратов атасуйских руд.

В связи с открытием нового месторождения марганцевых руд Ушкатын III, качество руд которого превосходит никопольские и чиатурские руды, открываются широкие перспективы производства рафинированных сортов ферромарганца.

Из всех разработанных технологических схем переработки марганцевых руд Казахстана без механических методов обогащения схема переработки на комплексные сплавы типа АМС является наиболее эффективной.

Результаты проведенных опытов свидетельствуют, что технологический процесс получения сплава АМС в печах полупромышленной мощности в основном разработан, при этом выявлены следующие достоинства производства и применения комплексного сплава – раскислителя типа АМС:

а) непригодные для производства марганцевых ферросплавов по принятым технологическим схемам бедные марганцевые руды или руды, содержащие повышенное количество фосфора, могут быть использованы для выплавки сплава АМС;

б) в качестве восстановителя вместо дефицитного кокса применяется дешевый высокозольный, типа экибастузского, каменный уголь;

в) пустая порода руды и золы угля служит сырьем для получения в сплаве кремния и алюминия;

г) при выплавке сплава АМС значительная часть (более 70%) фосфора шихты переходит в газовую фазу, вследствие чего из высокофосфористых руд может быть получен низкофосфористый металл;

д) использование необогащенных руд и дешевого высокозольного угля и простота технологии обеспечат низкую себестоимость сплава и практически неограниченные источники сырья для производства комплексного раскислителя;

е) сплав АМС имеет низкую температуру плавления (1000-1150°С), поэтому может применяться для ковшевого раскисления стали и особенно для раскисления конвертерной стали, причем расход его на 20-60% ниже суммы обычно используемых раскислителей (ферросилиций, ферромарганец и алюминий);

ж) при раскислении стали сплавом АМС в ковше отпадает необходимость в добавлении ферросилиция и почти полностью (на 60-100%) исключается присадка ферромарганца и алюминия.

При переработке марганцевых руд на комплексные сплавы ти-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

на АМС одностадийным бесшлаковым методом основное значение имеет валовый состав руд, а их минералогическая характеристика практически не влияет на технико-экономические показатели процесса. В этом смысле технология переработки марганцевых руд на комплексные сплавы является более универсальной, чем переработка на марганцевые сплавы через обогащение.

Проведенные исследования месторождения марганцевых руд Ушкатын III свидетельствуют о большой его перспективности. Хотя первичные марганцевые руды месторождения еще не прошли технологические испытания, однако основываясь на результатах опробования окисленных, окисных и карбонатных атасуйских руд, предварительно можно рекомендовать использовать их для выплавки рафинированных сортов ферромарганца и силикомарганца в смеси с окисленными высококремнистыми рудами.

Выводы

1. Марганцевые руды Центрального Казахстана, в основном, бедные и труднообогатимые (кроме месторождения Ушкатын III), вследствие чего переработка их по обычным технологическим схемам повышает себестоимость марганцевых сплавов.

2. В лабораторных и полупромышленных условиях разработаны основы технологии получения из сырых руд как стандартных марганцевых сплавов (силикомарганец, среднеуглеродистый ферромарганец), так и комплексного сплава типа АМС.

3. Силикомарганец может быть выплавлен из смеси окисных (например, джездинских) и карбонатных руд (например, участок Дальний Восток, первичные руды месторождения Ушкатын III), технико-экономические показатели производства которого не уступают производству из никопольских марганцевых руд.

4. Наиболее эффективным методом переработки марганцевых руд Казахстана является бесшлаковая одностадийная плавка с получением комплексного сплава АМС.

5. Доказана возможность осуществления процесса совместного восстановления легко- и трудновосстановимых окислов шихты в трехфазных руднотермических печах.

6. Технология производства сплава АМС обеспечивает извлечение из шихты марганца 80-90%, кремния 70-80% и алюминия 40-60%. Расход руды на 1*т* сплава составляет 1,4-1,6*т* восстановителя (высокозольный экибастузский уголь) – 1,5-1,8 *т*.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

7. Установлено, что сплав АМС пригоден для ковшевого раскисления большинства спокойных марок стали. При раскислении стали сплав полностью заменяет 45%-ный ферросилиций, частично или полностью (в зависимости от раскисляемой марки стали и состава применяемого сплава АМС) углеродистый ферромарганец и алюминий. Расход его сокращается в 1,1-1,6 раза по сравнению с обычно применяемыми в настоящее время раскислителями (ферросилиций, ферромарганец и алюминий).

8. Наиболее перспективным в Казахстане является месторождение Ушкатын III, марганцевые руды которого могут быть использованы как для получения сплава АМС, так и рафинированных сортов ферромарганца. Первичные марганцевые руды в сочетании с окисными рудами пригодны для выплавки силикомарганца.

9. Проведенные исследования (после проверки их результатов в промышленных условиях) могут служить основой для развития производства марганецсодержащих сплавов на базе руд Центрального Казахстана.

10. Процесс производства сплава АМС одностадийным бесшлаковым методом является одновременно и способом обесфосфоривания, в связи с чем его выплавка может быть организована в необходимых количествах и на базе чиатурских и никопольских марганцевых руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н. Попов, Н.С. Алексейчук, С.А. Толстых и др. Использование марганца в металлургической промышленности УССР. «Металлургическая и горнорудная промышленность», 1965, № 5.

2. А.А. Бродов, Л.Л. Зусман. Баланс марганца в СССР. «Сталь», 1965, № 2.

3. П.К. Остапенко. Состояние и задачи обогащения руд черных металлов в СССР. «Бюлл. ЦНИИЧМ», 1970, № 3. С. 623.

4. В.В. Калинин. Железомарганцевые месторождения Кара- жал. «Недра», 1965.

5. Г.В. Медведев, Т.Г. Габдуллин, М.А. Кекелидзе и др. Выплавка рафинированного ферромарганца из марганцевых руд Атасуйской группы месторождений. В сб.«Комплексная переработка руд черных металлов Казахстана». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1969.

6. Г. В. Медведев, С.И. Лаппо, Т.Г. Габдуллин и др. Использование марганцевых руд месторождения Ушкатын для получения марганцевых ферросплавов. В сб. «Использование минерального сырья Казахстана в черной металлургии». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1970.

7. Г.В. Медведев, Т.Г. Габдуллин, С.И. Лаппо. Выплавка силикомар-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

ганца из смеси джездинской и каражальской карбонатной марганцевых руд. М., ЦНИИЧМ, серия 5, информация 12, 1966.

8. Х. Н. Кадарметов, И. С. Казак, А. Д. Крамаров. и др. Выплавка силикомарганца из джездинской руды. В сб. научно-технических трудов Челябинского НИИМ. Челябинск, 1961.

9. Х. Н. Кадарметов, В. Л. Колоярцев. и др. Использование руды Джездинского месторождения для производства сплавов с марганцем. Труды НТО, ЧМ, т. XXXII. М., 1963.

10. Н.М. Деханов, В.А. Кравченко, Е.И. Машкович. Производство и применение марганцевого сплава взамен металлического марганца; «Бюлл. ЦНИИЧМ». М., 1961, № 22.

11. Е. А. Букетов, В. К. Грузинов, С. И. Лаппо, Г. В. Медведев. Комплексное использование марганцевых руд; «Бюлл. ЦНИИЧМ». М., 1969, № 25.

12. Г.В. Медведев, Е.А. Букетов, В.К. Грузинов. и др. Полупромышленные опытные плавки сплава АМС (алюминий-марганец-кремний) из джездинской и каражальской марганцевых руд и экибастузского угля. В сб. «Комплексная переработка железных, марганцевых и хромитовых руд Казахстана». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1969.

13. Г. В. Медведев, С. С. Волков, С. И. Лаппо. и др. Получение сплава АМС из бедной марганцевой руды и высокозольного угля и его применение для раскисления стали. «Сталь», 1968, № 10.

14. Г.В. Медведев, С.С. Волков, С.И. Лаппо и др. Возможность производства сплава АМС из низкосортного сырья и использование его в металлургии. «Сталь», 1970, № 7.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТОМ XIV

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «Наука» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1 9 7 О

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Сборник содержит материалы по вопросам подготовки к металлургическому переделу руд Кентюбинского и Лисаковского месторождений методом агломерации и окомкования, результаты исследований физико-химических и металлургических свойств полученных материалов. Рассмотрены пути улучшения технико-экономических показателей работы доменных печей Казахстана, освещены вопросы теории и практики получения и использования новых сплавов для раскисления сталей.

Книга рассчитана на работников научных учреждений и предприятий черной металлургии.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
В. К. Грузинов (ответственный редактор),
А. Л. Акбердин (ответственный секретарь),
С. С. Волков (заместитель ответственного редактора),
С. И. Лаппо, Т. Д. Такенов

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Г. В. МЕДВЕДЕВ, С. И. ЛАППО,
Т. Г. ГАБДУЛЛИН, Т. Д. ТАКЕНОВ,
Е. А. БУКЕТОВ, В. К. ГРУЗИНОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАРГАНЦЕВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

Производство марганцевых электроферросплавов основано на использовании богатых марганцевых концентратов (42-50% Mn), получаемых из легкообогатимых окисных руд Чиатурского и Никопольского месторождений, содержащих 26,6 и 25,68% марганца, соответственно. Запасы этих руд составляют всего лишь 28,3% от общего количества руд. Бедные марганцевые руды в настоящее время не используются в металлургии в основном из-за повышенного содержания фосфора и отсутствия достаточно эффективных методов их обогащения.

Потребность промышленности в богатых марганцевых концентратах уже сейчас обеспечивается с трудом.

При обогащении сырой руды в концентраты переходит только 71-72% марганца, остальное количество теряется со шламами. Для удовлетворения растущей потребности металлургии в марганцевых рудах необходимо вовлекать в производство марганцевых ферросплавов бедные руды и руды вновь открываемых месторождений. Большой интерес вызывает уникальное по качеству месторождение марганцевых руд Ушкатын III (Центральный Казахстан), представленное в основном браунитом (плотные разности) и псиломеланом (рыхлые разности). Среднее содержание марганца в окисленных рудах 35,95%, а в первичных рудах – 29,53% (табл. 1).

Одним из важных показателей качества марганцевой руды является отношение марганца к кремнезему. В марганцевых рудах Чиатурского и Никопольского месторождений этот показатель равен 0,8-1,0, в рудах месторождения Ушкатын он равен 1,8 (окисленные руды) и 3,0 (первичные руды). Отношение P/Mn в чиатурских и никопольских рудах равно 0,008-0,01, в ушкатынских – 0,0006-0,0008.

Высокое содержание марганца при одновременном низком содержании фосфора и значительном количестве окиси кальция в марганцевых рудах позволяет расценивать это месторождение как источник высококачественного сырья для производства марганцевых сплавов.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Таблица 1

Химическая характеристика марганцевых руд месторождения Ушкатын

Марганцевая руда I – IV сорта (усредненный состав)	Содержание основных компонентов, %									
	Mn	Fe	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	BaO	P	П.п.п.
Окисленная	35,95	6,73	19,60	3,74	0,17	1,38	0,75	0,43	0,028	10,04
Первичная	29,53	5,79	10,03	1,34	0,11	17,03	1,07	0,36	0,019	18,09

Удовлетворительны и геологические условия залегания марганцевых руд, что обеспечит относительно невысокую себестоимость товарной руды.

Переработка марганцевых руд месторождения Ушкатын III на марганцевые ферросплавы может быть осуществлена двумя путями: 1) через обогащение с получением концентратов, пригодных после окускования для выплавки ферромарганца и силикомарганца и 2) непосредственной плавкой сырых необогащенных руд с получением силикомарганца, сплава АМС, рафинированного ферромарганца. И если обогащение окисленных руд еще может быть как-то оправдано с точки зрения получения высококачественных концентратов, то обогащение первичных руд лишено всякой логики. В самом деле, при обогащении первичных марганцевых руд в полученном концентрате снижается в основном содержание окиси кальция, которая обычно вводится в шихту в виде извести или известняка в производстве марганцевых ферросплавов; в то же время содержание в концентрате окислов железа и кремния снижается незначительно. Повышается содержание марганца в концентрате по сравнению с исходной рудой главным образом за счет обжига (п. п. п. ~ 20%).

Учитывая нецелесообразность обогащения первичных марганцевых руд и высокое качество исходных окисленных руд, нами проведены исследования по их использованию в необогащенном виде для производства марганцевых ферросплавов. В лабораторных условиях были опробованы технологические процессы получения силикомарганца сплава АМС (алюмосиликомарганца).

Выплавка силикомарганца

Силикомарганец обычно выплавляют из богатых марганцевых концентратов с введением в шихту расчетного количества кварцита до получения соотношения Mn/SiO_2, равного 0,9÷1,4.

В окисленной марганцевой руде месторождения Ушкатын количе-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

ство кремнезема, недостающее для выплавки силикомарганца, может быть дополнено подшихтовкой кварцита либо высококремнистых марганцевых руд. Нами был выбран последний вариант.

В крупнолабораторной руднотермической печи мощностью 80*ква* проведены опытные плавки силикомарганца из смеси джездинской окисной и ушкатынской окисленной марганцевых руд, взятых в соотношении примерно 1:2. В качестве восстановителя применялся коксик, в качеств флюса – известняк. Данные о химическом составе шихтовых материалов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав шихтовых материалов, %

Материал	Mn	Fe	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P	П.п.п.
Джездинская руда	21,43	3,6	1,76	1,56	10,43	46,9	0,04	3,62
Ушкатынская марганцевая руда	36,5	5,68	2,14	2,55	5,39	15,86	0,044	12,49
Зола коксика*	-	8,6	5,4	0,4	25,7	43,0	0,03	-

* Технический состав коксика: 13% золы, 0,8% летучих, 3,0% влаги

Процесс плавки проходил при устойчивом электрическом режиме. Токовая нагрузка была постоянной, газовыделение на колошнике – равномерное. Летка открывалась легко. Устойчивость процесса характеризуется сравнительно постоянным количеством металла каждого выпуска и небольшими колебаниями его химического состава. Корректировка шихты за всю кампанию плавок была незначительной, что также указывает на сравнительную легкость ведения процесса.

Всего за опытную серию плавок продолжительностью 3,5 суток было получено 323 *кг* сплава среднего химического состава: марганца - 65,3%, кремния - 15,2%, фосфора - 0,102%. Шлак основности $CaO+MgO/SiO_2$, равной 0,6, содержал в среднем: марганца 7,5%, окиси кремния – 38,2% и окиси алюминия – 20,8%. По результатам плавок марганца перешло в сплав 80, в шлак – 10,8% (при кратности шлака 1,5). Расход шихтовых материалов на 1*т* сплава составил: марганцевой руды месторождения Ушкатын 1900 *кг*, джездинской марганцевой руды 1000 *кг*, известняка 355 *кг* и коксика 690 *кг*.

В результате опытной серии плавок из смеси джездинской и ушкатынской марганцевых руд был получен силикомарганец марки CuMn - 14, соответствующий требованиям ГОСТа 4756-49, с высокими технико-

Buketov University

Created by free version of 2PDF

экономическими показателями. Расход смеси руды на 1*т* сплава в 3 раза меньше по сравнению с проектной технологией на Ермаковском заводе ферросплавов. Извлечение марганца в сплав из смеси руд почти в 2 раза выше, чем по проекту получения силикомарганца из джездинской марганцевой руды на ЕЗФ.

Итак, проведенными исследованиями была доказана принципиальная возможность производства силикомарганца из смеси сырых джездинской и ушкатынской окисленной марганцевых руд.

Выплавка сплава АМС из ушкатынской марганцевой руды

Ранее [1-4] была показана возможность получения сплава АМС (алюминий-марганец-кремний) из бедных марганцевых руд в рудно-электрических печах бесшлаковым способом с использованием в качестве восстановителя высокозольного экибастузского угля.

Содержание ведущих компонентов – раскислителей в сплаве – колебалось в зависимости от состава руды и угля в следующих пределах: 25-40% марганца, 30-50% кремния, 6-16% алюминия. Весь полученный сплав АМС (200*т*) опробован при производстве стали (20000 *т*) в качестве раскислителя. Сплав давали в ковш из расчета введения в металл необходимого количества кремния. Недостающее количество марганца и алюминия вводили ферромарганцем и чушковым алюминием. Чтобы сплав АМС использовать для раскисления стали без добавок ферромарганца, необходимо увеличить в нем отношение Mn/Si до 2-3, вместо 0,8-1,0 в вышеприведенном сплаве, который выплавлялся из руд, содержащих повышенное количество окиси кремния.

Задачей опытных плавок являлось получение сплава АМС с отношением Mn/Si выше 2. Для этой цели использована ушкатынская окисленная марганцевая руда, химический состав которой приведен в таблице 2. Опытные плавки сплава АМС проводились на крупнолабораторной однофазной с проводящей подиной электропечи, оборудованной трансформатором мощностью 80 *ква.* Напряжение на низкой стороне трансформатора было установлено равным 24*в,* сила тока поддерживалась в пределах 1500-2000 *а.*

Шихта в исследуемой серии плавок составлялась из расчета полного восстановления всех окислов руды и угля. При этом предполагалось, что окисление углерода на колошнике предотвращается летучими угля.

Плавки проведены на шихте, составленной из несортированной руды

Created by free version of 2PDF
Viktor Hugo University

фракции 0-30*мм* и сортированного угля фракции 5-20*мм*. Колоша шихты состояла из 10*кг* угля и 13-14*кг* руды. Шихта взвешивалась с точностью до 0,1*кг* и тщательно перемешивалась. На колошник шихта загружалась вручную равномерно небольшими порциями вокруг электрода.

Процесс плавки непрерывный. Сплав выпускали через каждые 2 часа. Пробы металла для химического анализа отбирали от каждого выпуска. Кампания плавок длилась немногим более трех суток. Процесс шел устойчиво. Электрод в шихте был погружен на 200-300 *мм*, газовыделение на колошнике было равномерным. На поверхности колошника наблюдалось незначительное шлакование около электрода, что связано, по-видимому, с относительной легкоплавкостью руды. Летка шлаковалась лишь в случае избытка руды в шихте.

Относительно ровный химический состав сплава АМС по выпускам свидетельствует об установившемся процессе, который можно объяснить тем, что в составе шихты количество трудновосстановимых окислов кремния и алюминия меньше, а окислов марганца и железа больше по сравнению с шихтами, составленными из бедных джездинских и атасуйских марганцевых руд.

Ровный ход процесса обеспечил и высокий переход основных компонентов шихты в сплав: марганца 91,0, кремния 80, алюминия около 90%. Полученный сплав АМС имел средний химический состав: марганца 55,6, кремния 24,5, алюминия 1,2, железа 14%. Сплав такого состава (при соотношении Mn/Si, равном 2,2) может быть применен для раскисления многих марок стали без добавок ферромарганца.

Использование необогащенной ушкатынской руды и дешевого экибастузского угля, а также низкие расходы руды (1,9т), угля (1,4) и электроэнергии (около 6000 квт·ч) на 1т сплава АМС, согласно предварительной оценке, обеспечат низкую его себестоимость, не превышающую 90 руб/т. Доказательство возможности получения высококачественного высокомарганцовистого сплава АМС из ушкатынской окисленной марганцевой руды позволяет оценивать ее как комплексное сырье, содержащее марганец, кремний и алюминий, пригодное для металлургического передела необогащенным.

Таким образом, ушкатынские марганцевые руды, непригодные для получения ферромарганца, ввиду высокого содержания железа обогащать нецелесообразно, а необходимо использовать их в сыром необогащенном виде для выплавки силикомарганца и сплава АМС.

Bukeev University

Created by free version of 2PDF

Выводы

1. Крупнолабораторными опытными плавками доказана принципиальная возможность получения из окисленной марганцевой руды Ушкатынского месторождения стандартного силикомарганца и комплексного сплава АМС.

2. Ушкатынская окисленная марганцевая руда является комплексным сырьем, содержащим марганец, кремний и алюминий, и пригодным для использования в необогащенном виде для выплавки силикомарганца и сплава АМС.

3. Применение необогащенной ушкатынской марганцевой руды при получении марганцевых сплавов обусловит низкую себестоимость 1*т* целевого продукта (сплава АМС и силикомарганца).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.В. Медведев, Е.Ф. Свадковская. Получение сплава АМС из джездинской марганцевой руды с использованием экибастузского угля. «Сталь», 1962, № 2.

2. Г.В. Медведев, Е.А. Букетов, Е.Ф. Свадковская, Т.Г. Габдуллин. Комплексное использование марганцевых руд месторождений Центрального Казахстана для выплавки марганцевых сплавов. Труды Всесоюзного совещания ферросплавщиков. М., 1963.

3. Г.В. Медведев, С.И. Лаппо, Е.А. Букетов, В.К. Грузинов и др. Полупромышленные опытные плавки сплава АМС (алюминий-марганец-кремний) из джездинской и каражальской марганцевых руд и экибастузского угля. В сб. «Комплексная переработка железных, марганцевых и хромитовых руд Казахстана», Алма-Ата, Изд-во «Наука» КазССР, 1969.

4. Г.В. Медведев, С.С. Волков, Е.А. Букетов и др. Получение сплава АМС из бедной марганцевой руды и высокозольного угля и его применение для раскисления стали. «Сталь», 1968, № 10.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР *ТРУДЫ*
ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТОМ XV

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «Наука» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1 9 7 О

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборник включены статьи, по технологии и термическому поведению соединений селена, теллура, ванадия, мышьяка и алюминия, а также некоторых силикатных систем. Эти вопросы рассмотрены в плане решения узловых проблем переработки медеэлектролитных шламов, ванадиевых шлаков, алунитовой руды и газовой серы. В процессе исследований широко использовались наиболее эффективные способы переработки материалов и методики, физико-химического анализа. Например, шахтный способ обжига-спекания, адсорбция на окиси цинка, термография, метод «точки росы» и другие.

Материалы сборника рассчитаны на металлургов по цветным и редким металлам, а также на специалистов по неорганической химии.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Д.Н. Абишев, Г.Л. Ахметова,
Е. А. Букетов (ответственный редактор),
В. П. Малышев (ответственный секретарь),
А. Н. Полукаров, С. М. Исабаев.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

И. В. ЕГОРОВА, В. П. МАЛЫШЕВ, Е. А. БУКЕТОВ

ОБЖИГ-СПЕКАНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ ШЛАКОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ

В заводских условиях ванадиевые шлаки обжигают в смеси с 9-10% сильвинита во вращающихся печах при 850-900°С и продолжительности процесса 4-5*ч* [1, 2]. При последующем выщелачивании извлекается 80-85% пятиокиси ванадия, в том числе около 75% воднорастворимого ванадия [3].

В ряде исследований рассматривалась возможность повышения показателей по извлечению ванадия путем обжига гранулированной шихты как во вращающихся печах [4], так и в печах кипящего слоя [5] с использованием различных солеобразующих добавок: сильвинита, карбонатов натрия и калия, сульфата натрия. Оптимальная крупность гранул +1-3*мм*. Максимальное извлечение ванадия при использовании наиболее активной добавки – карбоната натрия – 93-95%, в том числе в виде воднорастворимых соединений ванадия – 84-86%.

В настоящей работе изучен процесс обжига-спекания ванадиевых шлаков на классе гранул +12-15*мм* в условиях газодинамики стабильного слоя.

Добавками служили сильвинит, карбонаты натрия и калия, сульфат натрия. Опыты проводили в вертикальной трубчатой печи сопротивления с кварцевым реактором и решеткой, на которую загружали гранулы. Воздух подавали под решетку от компрессора. Обожженные гранулы тщательно растирали и дважды выщелачивали горячей водой. Твердый остаток выщелачивали 7%-ной серной кислотой для доизвлечения свободной пятиокиси ванадия. Растворы анализировались на содержание ванадия солью Мора с использованием в качестве индикатора дифениламина.

В ходе работы определяли оптимальные параметры процесса: температуру, продолжительность обжига, необходимый расход воздуха. Общие начальные условия в экспериментах температурной серии опытов следующие: длительность обжига – 4 *ч;* расход воздуха – десятикратный от теоретически необходимого; расход добавки – 12% от веса шлака, или в пересчете на стехиометрический для сильвинита - 113*мол.%*, для Na_2CO_3 – 145*мол.%*, для K_2CO_3 – 115*мол.%*, для Na_2SO_4 – 107 *мол.%*.

Bukeтov University

Created by free version of 2PDF

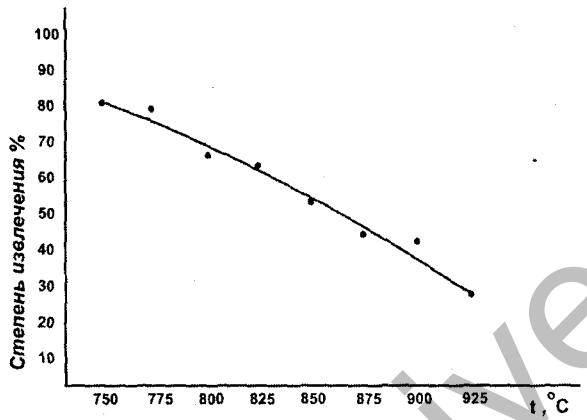


Рис.1. Зависимость извлечения ванадия от температуры при расходе 9% сильвинита от веса шлака и крупности гранул +12-15*мм.*

Предварительными опытами по обжигу гранулированной смеси ванадиевого шлака с 9% сильвинита в интервале-750-925°С (рис. 1) установлено, что извлечение ванадия в растворы с повышением температуры обжига понижалось, что указывало на целесообразность проведения экспериментов и при пониженных температурах. Поэтому нами велись исследования в интервале 400-900°С.

Из данных рисунка 2 видно, что большинство добавок в этих условиях дает примерно одинаковое положение температурного оптимума – 600-650°С. Лишь для сульфата натрия он равен 800°С. Суммарное извлечение во всех случаях составляет 92-94%. Наибольший выход воднорастворимого ванадия наблюдается с добавками карбонатов натрия и калия – 85,2 и 85,1%. При использовании сильвинита этот показатель составляет 82,9%, сульфата натрия – 75,2%.

При обжиге с сильвинитом общее извлечение ванадия после достижения температурного оптимума резко понижается, причем выход воднорастворимых соединений уменьшается несколько быстрее. Для карбонатов натрия и калия (рис. 2, *Б* и *Г*), напротив, характерен более плавный ход кривой, нет такого резкого падения извлечения при высоких температурах.

Это, по-видимому, объясняется тем, что, в отличие от сильвинита, представляющего собой смесь сравнительно легкоплавких хлоридов натрия и калия, карбонаты этих элементов более тугоплавки, и поэтому оплавление шихты начинается позже (по визуальной оценке – при 850-880°С).

Created by free version of 2PDF
Bubley University

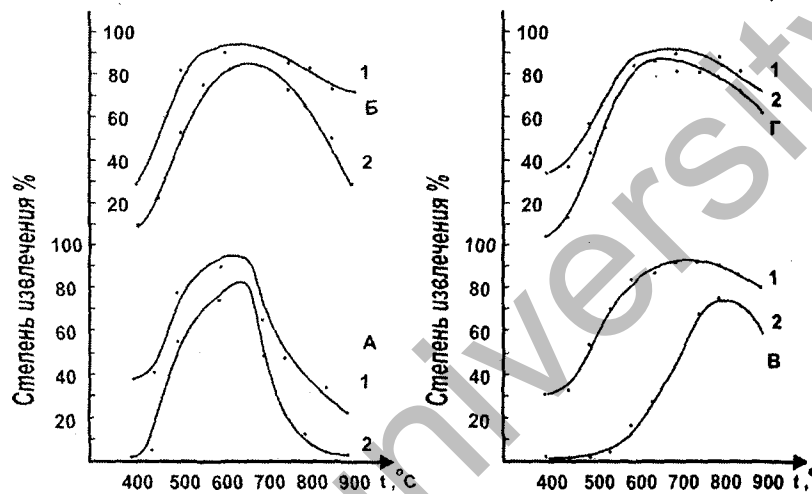


Рис. 2. Зависимость извлечения ванадия от температуры: *1* – суммарное извлечение ванадия; *2* – извлечение ванадия в виде воднорастворимых соединений. *А* – сильвинит, *Б* – Na_2CO_3, *В* – Na_2SO_4, *Г* - K_2CO_3.

При обжиге с карбонатом натрия с увеличением температуры растет разрыв между суммарным извлечением ванадия и извлечением его в виде воднорастворимых соединений. Это же наблюдается и в опытах с сильвинитом и сульфатом натрия (рис. 2, *В*), но в несколько меньшей степени. По всей вероятности, при повышенных температурах образуются какие-то малорастворимые соединения ванадия. В шлаке содержится довольно много двуокиси кремния, которая отличается своей способностью давать сложные малорастворимые соединения. Поэтому вполне возможно, что причиной снижения выхода растворимого ванадия является именно эта составляющая шлака.

Данные по обжигу шлака с сульфатом натрия позволили установить одну особенность – несовпадение температурных оптимумов процессов окисления и спекания шлака. В то время как переход окисленного ванадия в пятивалентную форму достигает своего максимума (92,7%) уже при 650-700°С, выход воднорастворимого ванадия составляет лишь 46%. Оптимум процесса спекания приходится на 800°С, когда вследствие высокой температуры обжига, вызывающей плавление некоторых продуктов реакции (V_2O_5, $NaVO_3$), ухудшается процесс окисления.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Это объясняется, вероятно, высокой температурой плавления и диссоциации сульфата натрия. По-видимому, в качестве самостоятельной добавки сульфат натрия применять нецелесообразно.

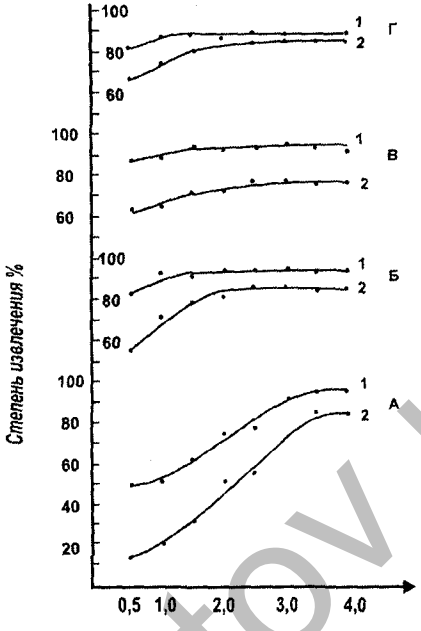


Рис. 3. Зависимость извлечения ванадия от продолжительности опыта: *1* – суммарное извлечение ванадия; *2* – извлечение ванадия в виде водорастворимых соединений. *А* – сильвинит (t = 650°С), *Б* – Na_2CO_3 (t = 650°С), *В* – Na_2SO_4 (t = 800°С), *Г* - K_2CO_3 (t = 600°С)

На рисунке 3 приведена зависимость степени извлечения растворимых соединений ванадия от продолжительности обжига. Из результатов этой серии опытов следует, что активность сильвинита среди прочих добавок наименьшая (рис. 3, *А)* Процесс в этом случае длится не менее 3,5*ч*. Для всех остальных добавок длительность процесса составляет 2,5*ч*. Но если для карбонатов натрия и калия в течение 2,5ч выход водорастворимого ванадия доходит соответственно до 85,6 и 85,7%, то при использовании сульфата натрия за тот же отрезок времени этот показатель едва достигает 76,5%. Видимо, это вызвано меньшей активностью сульфата натрия и небольшим его молярным расходом.

При обжиге с сильвинитом процесс вначале идет с небольшой скоростью. Так, в первые 30 *мин* опыта водорастворимый ванадат натрия связывается всего 14% пятиокиси ванадия при суммарном ее выходе, равном 49-50%. Затем скорость взаимодействия резко возрастает и после 3,5ч обжига в водорастворимую форму переходит 82,9% пятиокиси ванадия при общем извлечении ее 93,9%.

По мнению М. Н. Соболева [6], взаимодействие хлорида натрия с пятиокисью ванадия идет уже при 500-550°С:

Bukotov University
Created by free version of 2PDF

$$2NaCl+½O_2 = Na_2O+Cl_2,$$
$$Na_2OH + V_2O_5 = 2NaVO_3.$$

Пятиокись ванадия служит при этом катализатором образования Na_2O. Действительно, при обжиге шлака с сильвинитом процесс образования воднорастворимых соединений ванадия первое время заметно отстает от процесса окисления. Можно предполагать, что обжиг шлака с хлористым калием будет идти подобным же образом. При использовании других добавок, в которых натрий уже связан с кислородом, наибольший выход воднорастворимого ванадия приходится на первые 30-60 *мин.*

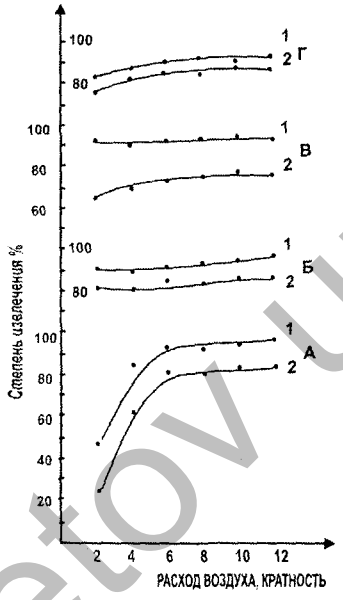


Рис. 4. Влияние расхода воздуха на извлечение ванадия: *1* – суммарное извлечение ванадия; *2* – извлечение ванадия в виде воднорастворимых соединений. *А* – сильвинит (t = 650°С, τ = 3,5 *ч*), *Б* – Na_2CO_3 (t = 650°С, τ = 2,5 *ч*), *В* – Na_2SO_4 (t = 800°С, τ = 2,5 *ч*), *Г* - K_2CO_3 (t = 600°С, τ = 2,5 *ч*)

При изучении влияния расхода воздуха (рис. 4) оказалось, что в наибольшей степени от этого параметра зависят показатели обжига в смеси с сильвинитом. Так, если при использовании других добавок практически полное окисление ванадия (до 92%) обеспечивает двукратный против теоретически необходимого расход воздуха, то для проведения обжига с сильвинитом необходим избыток воздуха не менее шестикратного. Для достижения максимальной степени окисления необходим гораздо больший избыток воздуха: при обжиге с сильвинитом – десятикратный, а с остальными добавками – шестикратный, что в пересчете на 1*т* шлака составит соответственно 3670 и 2202 *нм*^{3}.

Наименьшее влияние этот фактор оказывает на обжиг шлака с сульфатом натрия в связи с тем, что при разложении сульфата натрия образуется свободный кислород. В этом случае зависимость степени извлечения ванадия от расхода воздуха представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В системе K_2O-V_2O_5 образуются более низкоплавкие эвтектики, чем в системе Na_2O-V_2O_5 [7], поэтому при обжиге шлака с карбонатом калия жидкая фаза сильнее задерживает процесс окисления и этим объясняется больший, расход воздуха.

Выводы

1. Исследован процесс обжига-спекания ванадиевых шлаков с солеобразующими добавками: сильвинитом, карбонатами натрия и калия, сульфатом натрия на гранулированной шихте крупностью - 15+12*мм* при расходе добавки 12% от веса шлака.

2. Установлено, что оптимальная температура обжига при использовании сильвинита, карбонатов калия и натрия не превышает 600-650°. При обжиге с добавкой сульфата натрия она равна 800°С.

3. Оптимальная продолжительность обжига шлака с сильвинитом – 3,5 *ч*, с другими добавками – не более 2,5 *ч*.

4. Оптимальный расход воздуха при использовании сильвинита равен десятикратному, в остальных случаях – шестикратному избытку против теоретически необходимого.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.А. Меерсон, А.Н. Зеликман. Металлургия редких металлов. М., Металлургиздат, 1955.

2. О.А. Сонгина. Редкие металлы. М., «Металлургия», 1964.

3. А.Ю. Поляков. Основы металлургии ванадия. М., Металлургиздат, 1959.

4. С.А. Амирова, Г.Е. Тюленева. Исследование процесса окислительного обжига качканарского шлака. «Цветные металлы», 1965, № 1.

5. Н.П. Слотвинский-Сидак, В.И. Потапов. Извлечение ванадия из конвертерных шлаков. «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1962, № 3.

6. М.Н. Соболев Извлечение ванадия и титана из уральских титаномагнетитов. М., ОНТИ, 1936.

7. А.А. Фотиев, Н.В. Киселева. Кинетика взаимодействия, карбонатов калия и натрия с пятиокисью ванадия. Труды Института химии УФАН, вып. 9, 1966.

Created by free version of 2PDF

Bukhtov University

И. В. ЕГОРОВА, В. П. МАЛЫШЕВ, Е. А. БУКЕТОВ

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ДОБАВОК НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ

При обжиге-спекании ванадиевых шлаков с сильвинитом в трубчатых печах при 850-900°С расходуется максимальное количество добавки (9-10% от веса шлака) [1]. Такой расход сильвинита едва обеспечивает стехиометрическое соотношение реагирующих компонентов. Естественно, что при этом показатели по извлечению ванадия низкие. Авторы работы [2] установили, что увеличение расхода добавки при использовании гранулированной шихты повышает извлечение ванадия. При обжиге-спекании в печи кипящего слоя [3] так же, как и в трубчатой, оптимальная крупность гранул составляет +1-3*мм*. С применением гранулированной шихты такой крупности температура процесса не снижается больше, чем до 750°С.

Ранее нами [4] показана возможность обжига гранулированной шихты крупностью +12-15 *мм* в неподвижном слое с использованием в качестве щелочных добавок сильвинита, карбонатов натрия и калия, сульфата натрия. Опыты проводились при 12%-ном весовом расходе добавок. Установлен общий характер температурной зависимости извлечения ванадия в растворимые соединения, длительность процесса и необходимый расход воздуха. В настоящей работе исследовались 100, 110, 120, 140%-ные молярные расходы добавок.

Обжигались гранулы класса +12-15*мм* в интервале температур 400-900°С. Продолжительность обжига для сильвинита – 3,5 *ч*, для карбонатов натрия и калия и сульфата натрия – 2,5 *ч;* расход воздуха для сильвинита – десятикратный от теоретически необходимого, для остальных добавок – шестикратный [4].

Экспериментальные данные по обжигу шлака с использованием в качестве добавки сильвинита представлены на рисунке 1, из которого видно, что от расхода добавки зависит выход не только водорастворимого, но и окисленного ванадия. Так, если при стехиометрическом расходе добавки максимум извлечения ванадия составляет 84,7%, в том числе водорастворимого 58,5%, то при расходе 110 *мол.%* сильвинита этот показатель достигает 93,4 и 75,3%, соответственно. Однако при дальнейшем увеличении расхода добавки выход ванадия, как суммарного, так и окисленного, снижается до 86,3 и 67,0%, соответственно (рис. 1, *Г*). Вероятно, при этом объем жидкой фазы в гранулах увеличивается и диффузионное сопротивление повышается. Об этом

Buketov University

Created by free version of 2PDF

свидетельствует сдвиг температурного оптимума в сторону понижения при увеличении расхода добавки.

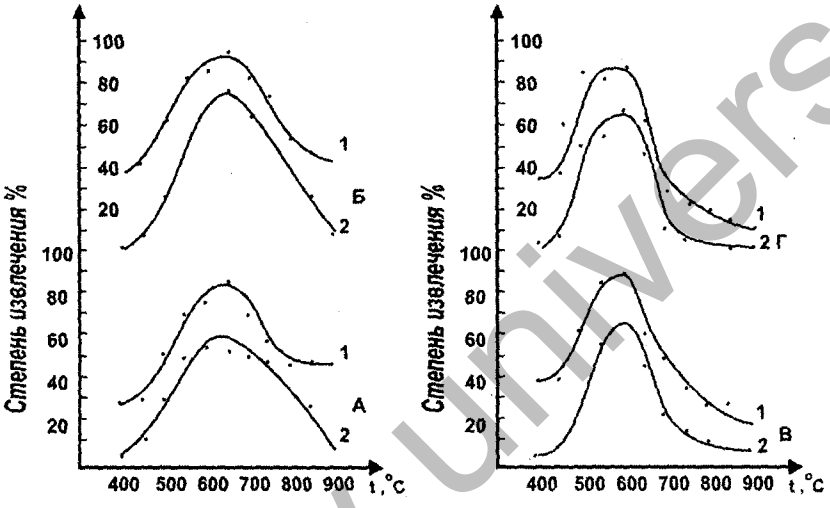


Рис. 1. Температурные зависимости извлечения ванадия при обжиге шлака в смеси с сильвинитом. *А* – 100 *мол. %*, *Б* – 110 *мол.%*, *В* –120 *мол.%*, *Г*–140 *мол.%*. *1*–суммарное извлечение ванадия; *2* – извлечение воднорастворимого ванадия.

При расходах добавки 100-110 *мол.%* извлечение резко падает и с повышением температуры увеличивается остаток непрореагировавшей пятиокиси ванадия. На падении суммарного извлечения сказывается, вероятно, оплавление шихты. Сильвинит, как известно, состоит из смеси легкоплавких хлоридов натрия и калия с температурой плавления соответственно 800 и 772 °С. Установлено [5, 6], что при температурах выше 800°С, когда заметно увеличивается разрыв между общим извлечением ванадия и извлечением его в виде воднорастворимых соединений, в достаточно больших количествах испаряется хлористый натрий (до 20%) и, вероятно, хлористый калий, поскольку его температура плавления еще ниже. Возможно поэтому из-за недостатка добавки процесс взаимодействия пятиокиси ванадия с хлоридами калия и натрия не может дойти до завершающей стадии образования метаванадатов. Не исключено, что при этом образуются ванадиевые бронзы, в которые связываются и соль, и пятиокись ванадия, не извлекающиеся

Created by free version of 2PDF
Buketov University

ни в водный, ни в сернокислый растворы [7]. Такое предположение подтверждается и тем, что чаще всего это явление отмечается при самом малом расходе добавки (100 *мол. %*), когда остаток непрореагировавшей пятиокиси ванадия достигает 42,8%.

При повышенном расходе сильвинита наблюдается несколько иная картина. После достижения оптимума температур извлечение воднорастворимого ванадия вначале падает значительно быстрее, чем окисленного. Но при 850-900°С ветви зависимостей начинают сходиться. По-видимому, большой избыток добавки, которая в этих условиях расплавляется, сильно мешает процессу окисления.

Интересно, что со всеми расходами добавки при 900°С извлекается не больше 3-5 % воднорастворимого ванадия. Суммарное извлечение при этом падает с 47,9 (рис. 1, *А*) до 12,9% (рис. 1, *Г*). Между тем при обжиге гранулированного шлака с сильвинитом в печах трубчатых и кипящего слоя оптимум показателей спекания относится именно к температуре 800-900°С. Вероятно, различие данных объясняется лишь крупностью обжигаемого материала. При сравнении полученных данных с результатами работы [4] оказалось, что расход сильвинита, равный 12% от веса шлака (113 *мол.%*), обеспечивает наибольшее

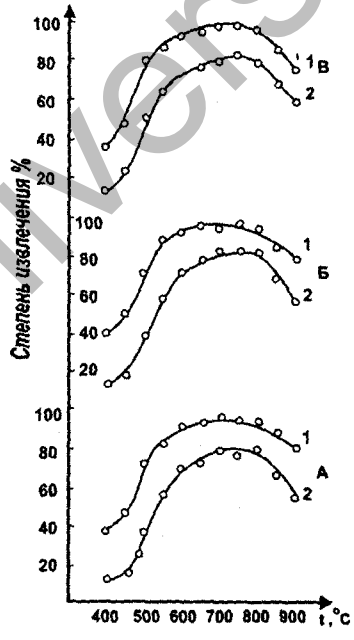


Рис. 2. Температурные зависимости извлечения ванадия при обжиге шлака в смеси с карбонатом натрия.

извлечение: 82,9% воднорастворимого ванадия при суммарном извлечении 94,2%. Оптимальная температура процесса – 650°С.

Для карбоната натрия (рис. 2) характерен более плавный ход зависимостей, нет ярко выраженного максимума. Диапазон приемлемых для обжига температур значительно шире и в высокотемпературной области доходит до 800°С. Карбонат натрия – сравнительно тугоплавкое соединение (854°С) и влияние жидкой фазы начинает заметно ска-

Buketov University

Created by free version of 2PDF

зываться на общем извлечении ванадия лишь при температуре выше 850°С. Значительнее выход ванадия снижается в воднорастворимой форме. Так же, как и в случае использования сильвинита, это особенно проявляется при минимальном расходе соды. Остаток непрореагировавшей пятиокиси ванадия равен при этом 25,7% (рис. 2, *А*). В данном случае остаток меньше, так как и упругость паров в сравнении с сильвинитом меньше. Дополнительной причиной, снижающей расход соды, может служить процесс так называемого «стеклования» [8], когда образуются бурые железистые метасиликаты состава $NaFeSi_2O_6$. Как уже отмечалось, при 850-900°С суммарное извлечение и извлечение воднорастворимого ванадия падает. Однако даже при 900°С эти показатели составляют довольно значительную величину – 75-80% суммарного извлечения и 54-57% извлечения воднорастворимого ванадия. Таким образом, карбонат натрия является более подходящей добавкой для поддержания режима обжига, поскольку при этом не требуется строгого ограничения температуры и обеспечивается быстрое проведение обжига. Оптимальный расход карбоната натрия также равен 12% от веса шлака (145 *мол.%*) [4]. При этом в растворы извлекается 92,6 % ванадия, в том числе в форме воднорастворимых соединений 85,2%.

При исследовании процесса обжига с применением сульфата натрия (рис. 3) установлено, что хотя общее извлечение растворимого ванадия достаточно высоко (94-97%), выход воднорастворимых соединений при исследуемых расходах едва достигает 66% .

Как видно из приведенных данных, при любом содержании добавки в шихте температура обжига должна быть не ниже 800-850°С. Это подтверждено и в работе [9]. В литературе [10] описываются реакции взаимодействия сульфата натрия с различными окислами: они протекают при достаточно высоких температурах, когда хотя бы в незначительной степени идет диссоциация соли в присутствии кислотных и амфотерных окислов, связывающих образующуюся в результате термической диссоциации окись натрия. Именно этим и объясняется несовпадение температурных оптимумов процессов окисления и спекания.

Наибольшее извлечение воднорастворимого ванадия (75,2%) достигается при расходе сульфата натрия, равном 12% от веса шлака (107 *мол.%*), при его суммарном извлечении 90,65% [4]. Температура спекания 800°С.

Повышение расхода сульфата натрия до 120-140 *мол.%* снижает выход воднорастворимого ванадия до 66,5 и 63,8%. Уменьшения суммарного извлечения ванадия при этом почти не наблюдается, так как

Created by free version of 2PDF
Buketov University

при диссоциации сульфата натрия выделяется свободный кислород, способствующий процессу окисления.

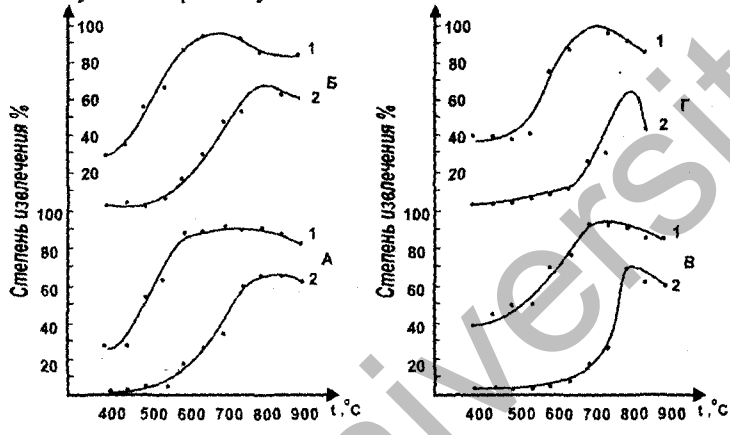


Рис. 3. Температурные зависимости извлечения ванадия при обжиге шлака в смеси с сульфатом натрия.

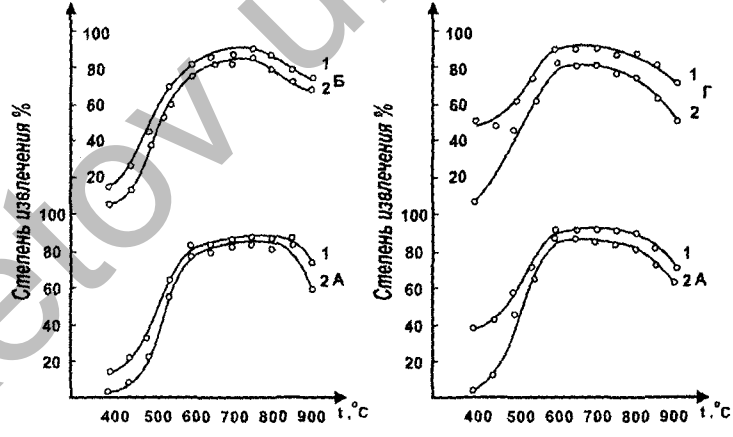


Рис. 4. Температурные зависимости извлечения ванадия при обжиге шлака в смеси с карбонатом калия.

На рисунке 4 отражено влияние расхода карбоната калия на показатели процесса обжига-спекания. Так же, как и в случае применения карбоната натрия, здесь характерен плавный ход зависимостей. Сум-

Bukeiov University
Created by free version of 2PDF

марное извлечение ванадия несколько ниже (на 2-3%), но выход воднорастворимого ванадия при оптимальном расходе карбоната калия, равном 120 *мол.%* (12,6 *вес.%*), также достигает 85-86%. При использовании карбоната калия остаток непрореагировавшей пятиокиси ванадия очень мал и в ряде случаев составляет всего 1,5-2% (рис. 4, *А*). Лимитирующей стадией в этом случае является не спекание, а окисление шлака. С одной стороны, это можно объяснить вообще большей активностью солей калия. С другой стороны, известно [10], что в системе K_2O-V_2O_5 образуются более легкоплавкие эвтектики, чем в системе Na_2O-V_2O_5. Это благотворно влияет на процесс спекания, но в то же время затрудняет процесс окисления.

Карбонат калия как добавка отличается от рассмотренных выше также и тем, что при высоких температурах спекания с ним шлака извлечение воднорастворимого ванадия не снижается против суммарного. Расхождение зависимостей начинается лишь при увеличении расхода добавки до 140 *мол .%*. По всей вероятности, при большом избытке добавки смесь реагентов заметно отличается от эвтектической и роль добавки как механического разрыхлителя увеличивается. Это способствует увеличению скорости окисления трехокиси ванадия. Скорость же спекания остается неизменной.

Исследование влияния расхода добавки на извлечение ванадия в низкотемпературной области показало, что при любом расходе извлечение воднорастворимого ванадия практически остается неизменным (например, при 400°С – 4-6%), суммарное же извлечение ванадия с увеличением расхода добавки заметно растет. Это также является следствием улучшения разрыхленности шлака при увеличении расхода добавки. При температуре обжига выше 450°С становится заметным влияние расхода добавки и на извлечение воднорастворимого ванадия, так как реакция спекания идет через жидкую фазу (легкоплавкие эвтектики). Увеличение расхода добавки до 140 *мол. %* повышает точки плавления смеси и выход воднорастворимого ванадия снижается.

В заключение отметим некоторые общие закономерности. С повышением расхода добавки процесс улучшается лишь в известных пределах, дальнейшее увеличение снижает показатели извлечения ванадия. Это свидетельствует о существенной роли диффузионных факторов для процесса обжига шлака.

Для любой из добавок при определенных условиях отмечается увеличивающийся с температурой разрыв между суммарным извлечением ванадия и извлечением его в форме воднорастворимых соединений. Кроме названных причин этого явления нужно отметить также сле-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

дующую. Использованный в работе чусовской шлак содержит около 22% кремнезема, вследствие чего при высоких температурах появляется «стеклование» шлака, сильно влияющее на процесс. Принято считать [8], что в «стекловании» участвуют добавка, соединения железа и кремния. Однако вполне вероятно, что при повышенных температурах образуются какие-то сложные системы не только с участием окиси натрия и кремнезема, но и пятиокиси ванадия. Тогда можно говорить не об ухудшении процесса окисления, а о потерях ванадия с образующимися при этом соединениями, что в свою очередь особенно сказывается на процессе спекания.

Следует отметить также и тот факт, что расход добавки влияет на положение температурного оптимума процесса. С увеличением расхода добавки он смещается в область более низких температур. Эта разница для некоторых добавок достигает значительной величины. Так, если при увеличении расхода сильвинита со 100 до 140 *мол. %* максимум смещается всего на 50° (с 650 до 600°С), то для карбоната натрия эта разность достигает 150° (с 800 до 650°С), а для карбоната калия – 250° С (с 850 до 600°С).

Полученные результаты хорошо согласуются с термографическими исследованиями процесса [11].

Выводы

1. Изучено влияние расхода сильвинита, карбонатов натрия и калия, сульфата натрия при обжиге-спекании ванадиевых шлаков в виде гранул крупностью +12-15 *мм*.

2. Установлено, что наиболее активной добавкой является карбонат калия. При стехиометрическом его расходе извлечение водорастворимого ванадия составляет 84,0%. Далее по активности следуют карбонат натрия, сульфат натрия, сильвинит.

3. Оптимальный расход для всех добавок составляет около 12% от веса шлака. Температура обжига при этом для сульфата натрия равна 800°С, для остальных добавок 600-650°С.

4. Все добавки при оптимальном расходе (12 *вес.%*) обеспечивают примерно равное суммарное извлечение ванадия (91-94%). Наибольший выход воднорастворимого ванадия дают карбонаты натрия и калия (85-86%), наименьший – сульфат натрия (75,2%). С увеличением расхода добавки максимум извлечения ванадия смещается в область более низких температур.

Bukatov University

Created by free version of 2PDF

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А. Поляков. Основы металлургии ванадия. М., Металлургиздат, 1959.

2. В.В. Печковский, С.А. Амирова, Г.Ф. Камеко, М.И. Полотнянщикова. Влияние грануляции на процесс окислительного обжига ванадиевого шлака. «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1961, № 3.

3. Н.П. Слотвинский-Сидак, В.И. Потапов. Обжиг ванадиевых шлаков в кипящем слое. «Сталь», 1960, № 4.

4. И.В. Егорова, В.П. Малышев, Е.А. Букетов. Обжиг-спекание гранулированных ванадиевых шлаков с различными добавками в неподвижном слое. Настоящий сборник, С. 23-28.

5. А.А. Фотиев, Б.В. Слободин. Кинетика испарения хлористого натрия. «Ж. физ. хим.», 1965, № 12.

6. А. А. Фотиев, Б.В. Слободин. Кинетика образования ванадиевой бронзы NaV_6O_{15} при взаимодействии хлористого натрия с пятиокисью ванадия. Труды Института химии УФАН, вып. 9, 1966.

7. Б.В. Слободин, А.А. Фотиев. О взаимодействии пятиокиси ванадия с хлористым натрием и поведении образующихся ванадийсодержащих соединений в различных жидких средах. Труды Института химии УФАН, вып. 9, 1966.

8. М.Н. Соболев Получение ванадия из керченских железных руд. М., ОНТИ, 1936.

9. Н.П. Слотвинский-Сидак, В.И. Потапов. Извлечение ванадия из конвертерных шлаков. «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1962, № 3.

10. А.А. Фотиев, Н.В. Киселева. Кинетика взаимодействия карбонатов натрия и калия с пятиокисью ванадия. Труды Института химии УФАН, вып. 9, 1966.

11. И.В. Егорова, В.П. Малышев, Е.А. Букетов. Термографическое исследование процессов обжига-спекания ванадиевых шлаков с солями натрия и калия в токе воздуха. Настоящий сборник, С. 37-44.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

И. В. ЕГОРОВА, В. П. МАЛЫШЕВ, Е. А. БУКЕТОВ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЖИГА-СПЕКАНИЯ ВАНАДИЕВЫХ ШЛАКОВ С СОЛЯМИ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ТОКЕ ВОЗДУХА

Одним из методов получения редкого металла – ванадия является извлечение его из ванадиевых шлаков, образующихся при переделе чугуна от доменной плавки титаномагнетитов в сталь [1]. Эти шлаки содержат 13-15% ванадия, который почти целиком входит в состав шпинелида, где трехвалентные ионы ванадия наряду с ионами титана, хрома и алюминия замещают трехвалентное железо [2,3]. В СССР применяется схема переработки ванадиевых шлаков, включающая окислительный обжиг в присутствии солей натрия и калия [4-6]. Обжиг проводится в трубчатой печи в течение 4 *ч* при 850-900°С и расходе щелочной добавки, близком к теоретически необходимому для образования метаванадата натрия (около 10% от веса шлака). После двукратного водного выщелачивания спека в раствор извлекается 75 % всего ванадия, а после обработки кека 7%-ным раствором серной кислоты суммарное извлечение его достигает 85 %.

Обжиг при более высокой температуре [1], а также с избытком щелочной добавки [7] снижают извлечение ванадия вследствие оплавления шихты. Малоэффективной оказывается вариация щелочных добавок. Как показали исследования В.В. Печковского и др. [8, 9], карбонаты калия, натрия и хлорид калия повышают извлечение водорастворимых солей ванадия по сравнению с хлоридом натрия. Это вызвано тем, что из-за большей активности карбонатов калия, натрия и хлорида калия скорость процесса лимитируется стадией образования ванадатов натрия и калия, а при использовании менее активного хлорида – стадией окисления шлака. Суммарное же извлечение ванадия в водные и кислые растворы примерно одинаковое. По данным работ [10, 11], в сопоставимых условиях водорастворимого ванадия при обжиге шлака с сульфатом натрия извлекается всего на 3-5% больше, чем с сильвинитом.

Существенно улучшаются показатели по суммарному извлечению ванадия при предварительном гранулировании шихты до размеров окатышей +1-3 *мм* [7, 11]. Благодаря лучшему распределению воздуха в обжигаемой массе материала и уменьшению оплавления гранулированной смеси, температуру процесса можно поддерживать в

Created by free version of 2PDF

Buketov University

пределах 950-1000°С для трубчатых печей [7] и 820-860°С для печей кипящего слоя [11]. При этом общее извлечение ванадия достигает 94% [7], а выход воднорастворимых соединений – 80-90% [11]. Расход добавки увеличивается до 145% от стехиометрического[7].

Из приведенных данных следует, что наиболее перспективным в исследованиях процесса обжига-спекания ванадиевых шлаков с натрирующими добавками является изучение особенностей взаимодействия шихты с газовым агентом – окислителем. С этой целью были проведены опыты на специальной установке, оборудованной для съемки термограмм гранулированной шихты в токе воздуха.

Самый общий анализ этих термограмм (рис. 1-4, кривые *2)* показывает, что экзотермический эффект окисления шлака при любых добавках и различном их избытке начинается при 310-585° и заканчивается при 452-625°С. Съемка термограмм окисленного шлака в смеси со щелочными добавками в идентичных условиях позволила отнести качало эффекта спекания к температурам 420-600°, а максимум его – к 520-770°С. Таким образом, все процессы завершаются при относительно невысоких температурах даже в условиях термографической съемки при скорости нагрева 6-8 *град/мин.* Воздух подавали в четырехкратном избытке против теоретически необходимого. По-видимому, для окисления ванадия при 500-600°С до пятивалентного состояния достаточно лишь равномерно подавать кислород воздуха к частицам шлака. Начало спекания пятиокиси с солями натрия и калия также вполне возможно при пониженных температурах, поскольку пятиокись плавится уже при 670°С и это должно способствовать образованию легкоплавких эвтектик с добавками, которые плавятся также при относительно невысоких температурах. Следовательно, повышение температуры процесса не обеспечивает высоких показателей по извлечению из шлаков ванадия. Более того, при повышенных температурах жидкая фаза может оказаться в избытке и будет препятствовать процессу окисления. Эти предположения полностью подтвердились при исследовании температурных зависимостей на гранулах сравнительно большого размера, +12-16 *мм* (рис. 1-4, кривые *3,4).* Выбор таких гранул был сделан из чисто технологических соображений. Дело в том, что гранулы указанного размера обычно используются в

Belarusian-Russian University

Created by free version of 2PDF

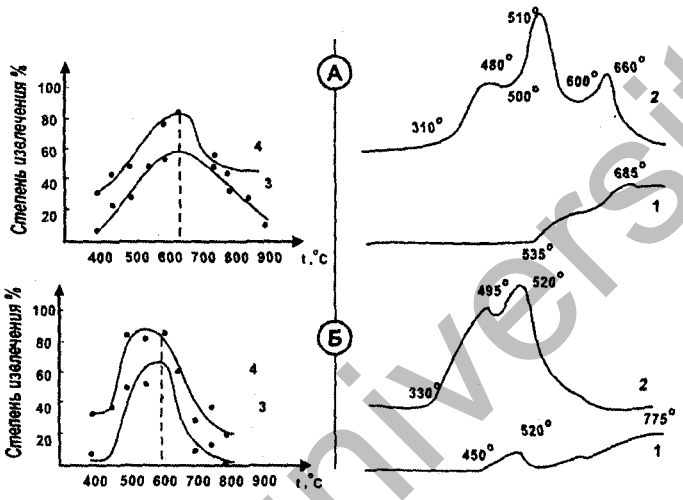


Рис. 1. Температурные зависимости извлечения ванадия и термограммы смесией шлака с сильвинитом. А – стехиометрический расход добавки, Б – расход добавки в технологических опытах 140 мол. %, при съемке термограмм 200 мол. %. 1 – окисленный шлак; 2 – неокисленный шлак; 3 – извлечение водно-растворного ванадия; 4 – суммарное извлечение ванадия.

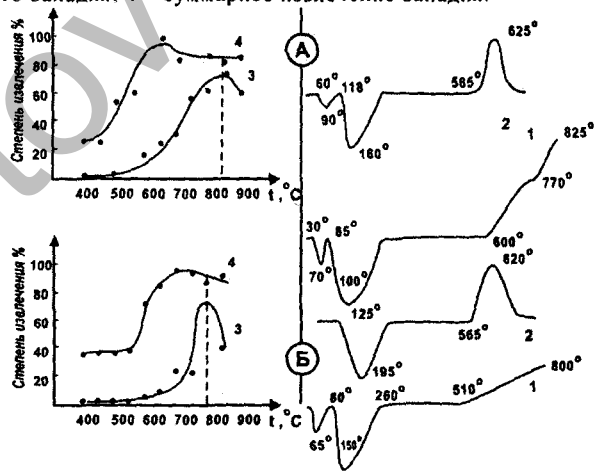


Рис. 2. Температурные зависимости извлечения ванадия и термограммы смесией шлака с сульфатом натрия.

обжиговых шахтных печах, в которых обжиг-спекание окускованных материалов оказывается наиболее экономичным [12].

Buketov University
Created by free version of 2PDF

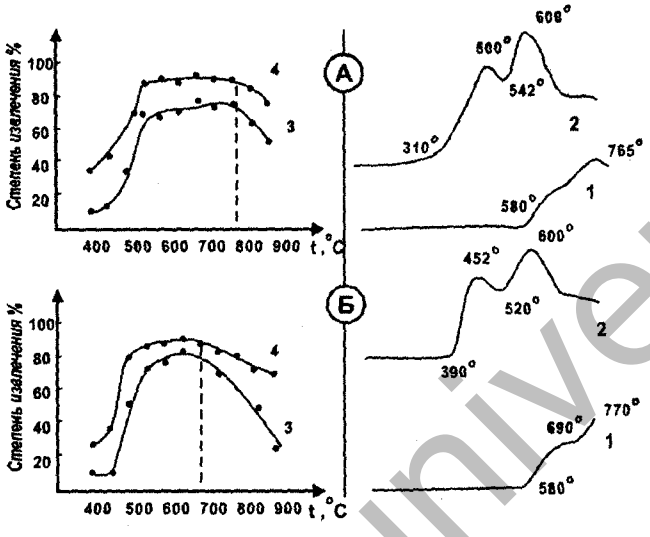


Рис. 3. Температурные зависимости извлечения ванадия и термограммы смесис шлака с карбонатом натрия.

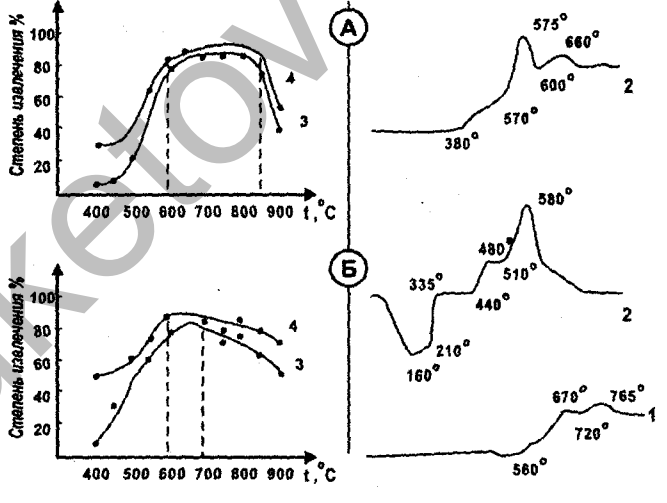


Рис. 4. Температурные зависимости извлечения ванадия и термограммы смесией шлака с карбонатом калия.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Рассмотрим кратко особенности температурных зависимостей и термограмм для каждой из добавок.

Судя по данным рисунка 1, зависимости выхода воднорастворимого и окисленного ванадия имеют ярко выраженные и согласованные оптимумы. При стехиометрическом расходе сильвинита оптимальная температура составляет 650°С, извлечение ванадия в водный раствор – 60%, а суммарное извлечение – 82,5%. Увеличение расхода сильвинита понижает оптимальную температуру до 600°С и повышает выход воднорастворимого ванадия до 68%, а суммарное извлечение его – до 87%. Последние показатели по извлечению соответствуют данным заводской практики, температура же процесса на 250-300° ниже. Отсюда вытекают бесспорные технологические преимущества процесса обжига на гранулах большого размера. Резкое снижение извлечения окисленного и воднорастворимого ванадия при повышении температуры до 700°С (рис. 1, кривые *3*, *4)* свидетельствует о возникновении диффузионного сопротивления в грануле для проникновения кислорода воздуха к окисляемым частицам шлака. На мелких гранулах этот эффект должен проявляться в меньшей степени, чем и объясняются достаточно удовлетворительные показатели по обжигу их в печах трубчатой и кипящего слоя при повышенных температурах. Авторы работ [7, 11] исследовали лишь высокотемпературный интервал и естественно, что класс гранул +1-3 *мм* выбран как оптимальный. Из наших же данных следует, что минимальное диффузионное сопротивление при обжиге шлака с сильвинитом относится к температурам 600-650°С. Это в особенности подтверждается тем обстоятельством, что при увеличении расхода добавки выход окисленного ванадия повышается и максимум его смещается в область пониженных температур. По-видимому, избыток сильвинита, который обычно рассматривался как источник возникновения диффузионного сопротивления, в данном случае служит механическим разрыхлителем шлака, облегчающим его окисление и резко ускоряющим процесс спекания. Именно такое влияние инертной добавки и описано в литературе [7].

На рисунке 2 показаны температурные зависимости извлечения ванадия при обжиге шлака с сульфатом натрия. Как видно, оптимумы выходов окисленного и воднорастворимого ванадия не согласованы. Эффекты спекания окисленного шлака в смеси с сульфатом натрия на термограммах начинаются намного позже по сравнению с термограммами, снятыми с сильвинитом. Поэтому температурная область минимального диффузионного сопротивления процессу окисления в данном случае должна быть шире. Действительно, полнота окисления

Created by free version of 2PDF

Bukeov University

ванадия при 650-700°С здесь достигает 96-98%. И хотя с сульфатом натрия шлак окисляется всегда легче вследствие выделения атомарного кислорода, приведенные показатели еще ни разу в известных нам исследованиях достигнуты не были. При дальнейшем повышении температуры по мере развития процесса спекания степень окисления ванадия понижается, причем при избыточном расходе добавки – до 90-92%, а при стехиометрическом – до 85-88%.

Оптимум спекания отмечается при 850° для стехиометрического расхода добавки и при 800°С – при ее избытке. Выход ванадия в виде воднорастворимых соединений в обоих случаях составляет около 72%. Можно предположить, что пятиокись ванадия в смеси с сульфатом натрия не дает легкоплавких эвтектик и спекание идет лишь с началом плавления пятиокиси ванадия. Характерно, что при резком снижении извлечения воднорастворимого ванадия в области высоких температур после оптимума спекания выход окисленного ванадия существенно не изменяется. Причем это снижение выражено особенно резко при избыточном расходе сульфата натрия. По всей вероятности, при температурах 800-850°С образуется какое-то сложное малорастворимое соединение ванадия с натрием. На это указывает и сложный характер экзоэффекта спекания (рис. 2, кривая *1*). Для более точного объяснения отмеченной особенности потребуются дополнительные исследования.

Все рассмотренные закономерности проявляются на температурных зависимостях и термограммах процесса обжига-спекания шлаков с карбонатами натрия и калия (см. рис. 3 и 4). Для стехиометрического расхода карбоната натрия характерна широкая область оптимальных температур, от 550 до 800°С, в которой извлечение окисленного и воднорастворимого ванадия практически не меняется, оставаясь на уровне 92-95% и 70-80%, соответственно. Лишь после 800°С эти величины одновременно и заметно уменьшаются. Подобный же ход зависимостей наблюдается и при обжиге шлака с карбонатом калия, только здесь интервал оптимальных температур на 50-100° смещается в сторону более высоких температур и выход ванадия в форме воднорастворимых соединений всего на 4-6% меньше выхода пятивалентного металла, составляя в среднем 83%. Замеченные отличия во влиянии карбонатов натрия и калия связаны с более высокой температурой плавления поташа в сравнении с содой (891° против 853°С), а также большей активностью солей калия, чем натрия.

При избыточном расходе карбонатов натрия и калия область оптимальных температур сужается примерно в два раза, по-прежнему

Created by free version of 2PDF

Buketov University

начинаясь с температуры 550°С. Нисходящие кривые *3, 4* на рисунках 3 и 4 заметно расходятся, что также свидетельствует о формировании при высоких температурах малорастворимых соединений ванадия. Не исключено, что в состав этого малорастворимого соединения входит и двуокись кремния, которая постоянно присутствует в шлаке (22%).

Из полученных данных видно, что карбонатные добавки по своему влиянию на процесс обжига-спекания ванадиевого шлака занимают промежуточное место между сильвинитом и сульфатом натрия: не уступая последнему в тугоплавкости, они, подобно сильвиниту, дают легкоплавкие эвтектики с пятиокисью ванадия. Благодаря этому избыточная часть карбонатов вплоть до температуры плавления служит механическим разрыхлителем шихты и не препятствует процессу окисления.

В целом приведенные данные вскрывают новые технологические и теоретические аспекты в исследовании процесса обжига-спекания ванадиевых шлаков с щелочными добавками и указывают на необходимость их детальной разработки.

Выводы

1. Проведено термографическое исследование процессов обжига-спекания гранулированного ванадиевого шлака в токе окислителя с добавками сильвинита, карбонатов натрия и калия и сульфата натрия при стехиометрическом расходе и их избытке.

2. Окисление шлака при любых добавках и различном их расходе начинается при 310-565° и заканчивается при 452-625°С.

3. Температура процесса спекания зависит от расхода солеобразующей добавки. При его увеличении эффект спекания смещается в область более низких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Дуррер, Г. Фолькерт. Металлургия ферросплавов. М., Металлургиздат, 1956.

2. Н.П. Слотвинский-Сидак, В.И. Колпакова. Структура ванадиевых шлаков и извлечение из них ванадия. «Изв. вузов. Черная металлургия», 1961. № 8.

3. Л.С. Уманский, Л.С. Санчук, А.Ю. Поляков. Рентгеновское исследование ванадиевых шлаков. «Сталь», 1954, № 2.

4. О.А. Сонгина. Редкие металлы. М., Металлургия, 1964.

5. Соболев В. Н. Получение ванадия из керченских железных руд. М., ОНТИ, 1935.

6. А.Ф. Захаров, Н.А. Вечер, А.Н. Леконцев, П.М. Рудницкий, Л.Е. Цим-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

баленко, З.Г.Цукерник. Качканарский ванадий. Свердловск, Средне-Уральское книжное изд-во, 1964.

7. В.В. Печковский, С.А. Амирова, Г.Ф. Камеко, М.И. Полотнянщикова. Влияние грануляции на процесс окислительного обжига ванадиевого шлака. «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1961, № 3.

8. В.В. Печковский, С.А. Амирова, М.И. Полотнянщикова. Влияние предварительного обжига шлака на процесс извлечения ванадия. «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1960, № 3.

9. С.А. Амирова, В.В. Печковский, В.Г. Прохорова В. Г., М.И. Полотнянщикова. Изучение окислительного и хлорирующего обжига ванадиевого шлака. Научн. докл. высш. школы, «Химия и хим. технол.», 1959, № 2.

10. Н.П. Слотвинский-Сидак, В.И. Потапов. Извлечение ванадия из конвертерных шлаков. «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1962, № 3.

11. Н.П.Слотвинский-Сидак, В.И. Потапов. Обжиг ванадиевых шлаков в кипящем слое. «Сталь», 1964, № 4.

12. Ю.Д. Бурдаков, Л.Д. Кирр, Е.А. Букетов, В.П. Малышев, В.Г. Шкодин, Н.Н. Попрукайло. К вопросу о способах спекания шламов медеэлектролитного производства. Труды института «Унипромедь», вып. 9, 1966, С. 276.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

М. З. УГОРЕЦ, Е. А. БУКЕТОВ, К. Т. РУСТЕМБЕКОВ

О ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЕ

Сведения о превращениях в элементарной сере при нагревании, важные для технологии ее получения и очистки, могут быть найдены дифференциально-термическим анализом (ДТА).

В работе [1] описаны термограммы четырех образцов самородной серы при скорости нагрева 2-3 *град/мин.* Однако составы их не указаны. На термограммах всех образцов серы наблюдается три эндотермических эффекта, вызванных полиморфным прекращением природной ромбической серы в моноклинную (96,4-104,5°С), плавлением ее (119-123°С) и полимеризацией (173-179°С). При добавке 4% керосина процесс полимеризации резко ослабляется с уменьшением температуры эффекта (168-170°С).

Цель настоящей работы – изучение термохимических и кинетических параметров процессов, протекающих в элементарной сере при нагревании. В задачи исследования входило: термографическое изучение серы с различным содержанием примесей, количественная оценка теплового эффекта полимеризации и термографическая оценка кинетики полиморфного превращения и полимеризации серы. Было взято три образца серы: 1) газовой – Медногорского медно-серного комбината; 2) очищенной – полученной дистилляционным методом из газовой серы; 3) особо чистой – марки «ос.ч. – 16-5». Ниже (см. стр. 46) приведен их состав.

Методика и результаты исследования

В качестве метода исследования принят количественный дифференциально-термический анализ (ДТА) [2 - 5] . Две одинаковые ячейки объемом около 1,7 *мл* каждая, выполненные из титана*,

Образцы	Содержание примесей, %			
	As	Te	Se	золы
Газовая сера	0,48	0,02	0,04	0,1
Очищенная сера	0,001	0,01	0,04	следы
Сера «ос.ч. – 16-5»	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-

вставлялись в стальной блок; конструкция их позволяла работать при

* По результатам исследований института НИУИФ титан в присутствии расплавленной серы корродирует в 4 раза меньше, чем нержавеющая сталь (скорость коррозии для титана ВТ-1-1 и нержавеющей стали Х18Н9Т соответственно равна 0,014 и 0,055 *г/м²-час.)*

Bukotov University
Created by free version of 2PDF

повышенных давлениях. Соотношение высоты к диаметру ячейки *(Н/Д)* около 4. Термопары вводили через чехол и градуировали по потенциометру КП-59 и реперным точкам градуировочных веществ.

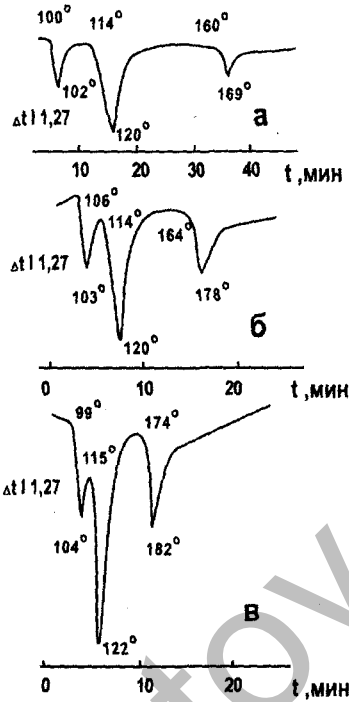


Рис. 1. Термограмма серы особой чистоты при разных скоростях нагрева: а – $W_н$ = 2 град/мин; б – $W_н$ = 6 град/мин; $W_н$ = 10 град/мин;

Термограммы записывались пирометром ФРУ-64. Эталоном служила прокаленная при 1000°С окись алюминия. Холодные спаи термопар термостатировались в сосуде Дьюара. Дифференциальная термопара изготовлена из хромели и копели диаметром 0,5 *мм*. Термопары на жидком стекле вставляли в кварцевые трубки с внешним диаметром 2,1-2,2 *мм* и прокаливали в муфеле при температуре около 500°С. Все опыты проводили при атмосферном давлении (ячейки специально не герметизировались). Автотрансформатор, электромотор СД и редуктор обеспечивали постоянную скорость нагревания. Опыты проведены при трех скоростях нагрева: 2, 6 и 10 *град/мин*.

Установка питалась стабилизированным напряжением. Площади эффектов и другие данные вычислялись известным методом [4], величины энергий активации оценивались по методу Киссингера [3, 5].

Дифференциально-термическим анализом (до 300°С) образцов серы обнаружено три эндотермических эффекта для серы особой чистоты и очищенной и два эндотермических эффекта – для газовой. Термограммы показаны на рисунках 1-3. Результаты определения площадей эффектов представлены в таблице 1.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Анализ результатов

Первый эффект вызван полиморфным превращением ромбической серы в моноклинную, второй – ее плавлением и третий – процессом разрыва колец и полимеризацией серы.

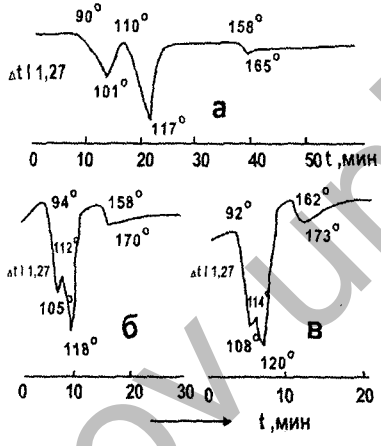


Рис. 2. Термограмма очищенной серы при разных скоростях нагрева: а – $W_н$ = 2 град/мин; б – $W_н$ = 6 град/мин; $W_н$ = 10 град/мин;

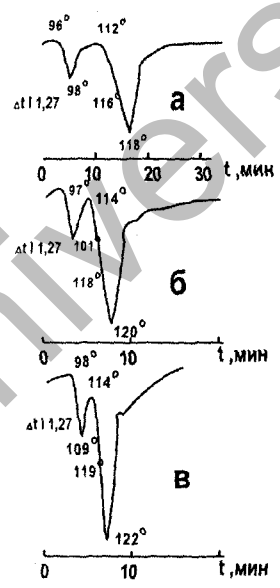


Рис. 3. Термограмма газовой серы при разных скоростях нагрева: а – $W_н$ = 2 град/мин; б – $W_н$ = 6 град/мин; $W_н$ = 10 град/мин;

В качестве вещества с известными тепловыми эффектами можно считать особо чистую серу, для которой величины теплот имеют следующие значения *(ккал/кг)* [6]: полиморфное превращение – 2,60-2,75; плавление – 9,2; полимеризация – 2,17 (рассчитано по графической зависимости энтальпии жидкой серы от температуры, приведенной в работе [6]).

В таблицах 2 и 3 и на рисунке 4 приведены результаты расчета энергий активации полиморфного превращения (первый эффект), полимеризации (третий эффект) и температуры превращений.

Bukeтov University
Created by free version of 2PDF

В таблицах 2 и 3 и на рисунке 4 приведены результаты расчета энергий активации полиморфного превращения (первый эффект), полимеризации (третий эффект) и температуры превращений.

Таблица 1

Площади тепловых эффектов на термограммах серы, %
(А, *град/сек*; навески серы 2 *г;* эталона – окиси алюминия – 1,5 *г*)

Превращение	Скорость нагрева, *град/мин*	Сера		
		особо чистая	очищенная	Газовая
полиморфное	10	284±10	421±5	160
	6	251±8	512±3	210
	2	283±3	405±3	263
	среднее	273±5	466±9	211±17
	экстраполир.*	**	**	290
плавление	10	935±7	678±0,7	639
	6	725±9	800±0,3	779
	2	803±5	735±4	992
	среднее	821±9	738±6	803±15
	экстраполир.*	**	**	1060
полимеризация	10	422±1	157±4	Эффект отсутств.
	6	277±2	134±8	»
	2	173±9	93±10	»
	среднее	291±30	128±18	»
	экстраполир.*	100±9	73±10	»

* Экстраполировано к нулевой скорости нагрева

** Экстраполяция сомнительна в связи с незакономерным изменением площади эффекта от скорости нагрева

Таблица 2

Рассчитанные величины энергий активации превращений в сере, *ккал/моль*

Превращение	Сера		
	особо чистая	очищенная	газовая
полиморфное	136	50	96
полимеризация	47	69	эффект отсутствует

Анализ приведенных в таблице 1 и на рисунках 1-3 данных показывает следующее. Эффекты полиморфного превращения и плавления разделяются сравнительно четко лишь в случае газовой серы и малой скорости нагрева для особо чистой и очищенной серы. В остальных случаях эти эффекты в значительной степени перекрываются. Площади эффектов определялись способом, предлагаемым Л.Г. Бергом [4]. Изменение площади эффекта от скорости нагрева для газовой серы

Created by free version of 2PDF

Buketov University

(увеличение площади эффекта с уменьшением скорости нагрева) и для эффекта полимеризации в особо чистой и очищенной сере (увеличение площади эффекта с возрастанием скорости нагрева) закономерно (рис. 5). В других случаях отклонения от среднего значения для всех скоростей находятся в пределах одной скорости нагрева. Однако при выводах об эффектах полиморфного превращения и плавления серы в связи с их частичным перекрыванием необходима осторожность.

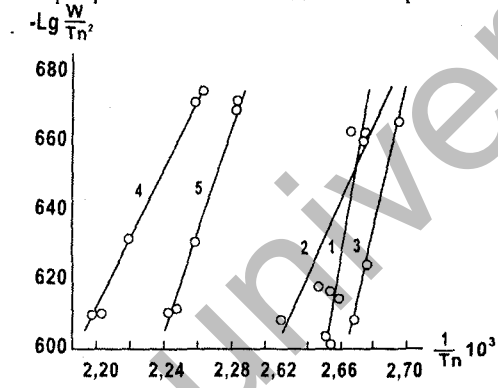


Рис. 4. Зависимость $lg \frac{W}{T_n^2}$ от $\frac{1}{T_n}$ для процессов полиморфного превращения и полимеризации серы: 1, 2, 3 – полиморфное превращение для особо чистой, очищенной и газовой серы; 4, 5 – полимеризация для особо чистой и очищенной серы.

Полиморфное превращение ромбической серы в моноклинную представляет собой энантиотропное фазовое превращение первого рода. Кинетика большинства фазовых превращений, особенно полиморфных, почти не изучена [2], Известно только, что процессы изменения кристаллической структуры характеризуются довольно высокими значениями энергии активации [7]. Величины рассчитанной нами энергии активации полиморфного превращения высоки, что соответствует общим положениям. Так, для особо чистой серы эта величина составляет около 135 *ккал/моль.* Понижение энергии активации для других сортов серы вызывается тем, что в присутствии примесей облегчается протекание полиморфного превращения. Наибольший интерес представляет третий эффект на термограмме серы, соответствующий разрыву кольцевых молекул S_8 и образованию длинных цепей (полимеризация). Этот процесс сопровождается изменением многих физических свойств (теплосодержание, теплоемкость, теплопроводность, вязкость, плотность, коэффициент теплового расширения).

Created by free version of 2PDF
Bukotov university

Таблица 3

Температуры превращений в сере, °С (температура пика)

Превращение	Сера								
	особо чистая			очищенная			газовая		
	2 град/мин	*6 град/мин*	*10град/мин*	*2 град/мин*	*6 град/мин*	*10град/мин*	*2 град/мин*	*6 град/мин*	*10град/мин*
полиморфное	102	103	104	101	105	108	98	101	102
плавление	120	120	122	117	118	120	118	120	122
полимеризация	169	178	182	165	170	173	-	-	-

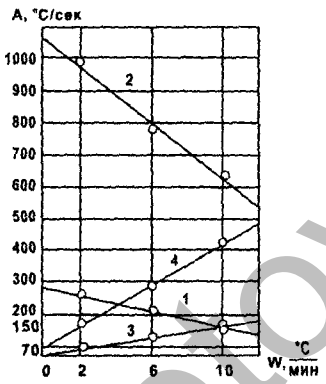


Рис. 5. Зависимость площадей эффектов от скорости нагрева для разных сортов серы; 1, 2 – полиморфное превращение и плавление газовой серы; 3-4 – полимеризации очищенной особой серы и серы чистоты.

Эффект полимеризации имеет наибольшую величину для особо чистой серы, несколько меньшую – для очищенной и совсем исчезает в случае газовой серы. Если теплоту полимеризации особо чистой серы принять равной 2,17 *ккал/кг* (см. выше), то для очищенной серы она будет 1,16 *ккал/кг* и для газовой близка к нулю. Оценка величин этих эффектов по сравнению с площадями эффектов полиморфного превращения и плавления невозможна в связи с тем, что зависимости их площадей от скорости нагрева противоположны.

Уменьшение теплоты полимеризации объясняется присутствием примесей, так как при этом происходит аналогичное уменьшение и исчезновение максимума на кривой вязкость – температура [6]. Можно предполагать, что основная: примесь газовой серы – мышьяк – являет-

Created by free version of 2PDF
Bunkov University

ся причиной отсутствия полимеризации. Как показала термограмма охлаждения (до 40°) особо чистой серы, при 158°С наблюдается лишь слабое экзотермическое поднятие, что говорит о неполной деполимеризации. Об этом же свидетельствует и слабый эффект полимеризации при повторном нагреве. Приведенное положение о том, что примеси затрудняют и уменьшают полноту полимеризации серы, подтверждается и величинами энергий активации полимеризации для особо чистой и очищенной серы. Так, для особо чистой серы $E \approx 47$ *ккал/моль*, для очищенной $E \approx 69$ *ккал/моль*.

На рисунке 6 сопоставлены зависимости в координатах физическое свойство – температура и термограммы в интервале температур полимеризации серы.

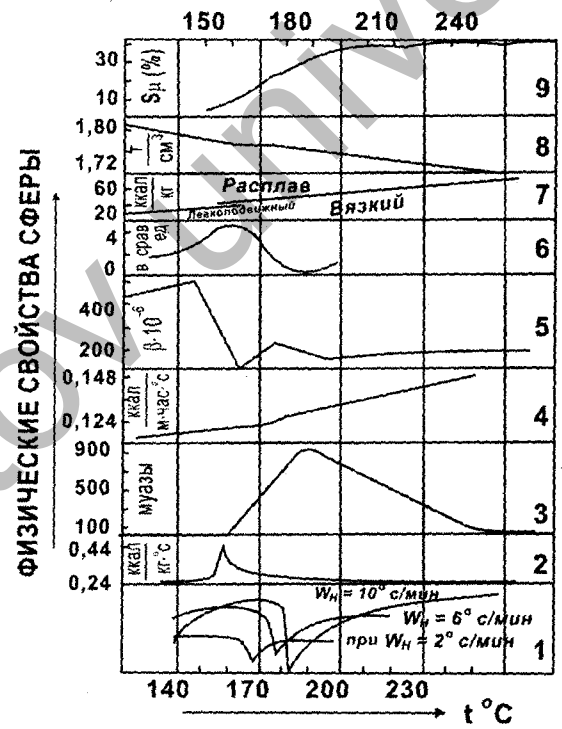


Рис. 6. Зависимость физических свойств серы от температуры: 1 – термограммы серы особой частоты; 2 – теплоемкость; 3 – вязкость; 4 – теплопроводность; 5 – коэффициент теплового расширения; 6 – электропроводность; 7 – теплосодержание; 8 – плотность; 9 – содержание открытых цепей (Sμ).

Buketov University

Created by free version of 2PDF

При температуре 150-155°С, когда процесс полимеризации еще не начинается, теплоемкость, теплопроводность, электропроводность, теплосодержание имеют тенденцию к увеличению. Плотность, коэффициент линейного расширения уменьшаются, а вязкость, содержание S_μ (открытых цепей) имеют минимальные значения.

В интервале 155-160°С теплоемкость (158°) и электропроводность (160°) достигают максимальной величины. При 160°С начинается процесс полимеризации серы ($t_{нач}$ при $W_н$ – 2 *град/мин).* Сильному уменьшению теплоемкости соответствует резкое увеличение вязкости. В пределах 160-170°С теплопроводность, плотность остаются почти неизменными, коэффициент теплового расширения имеет минимальное значение (163°С), теплосодержание равномерно возрастает, начинается полимеризация при $W_н$ = *6 град/мин.* Теплоемкость, электропроводность продолжают уменьшаться, вязкость, содержание S_μ возрастают. При $W_н$ = 2 *град/мин* кривая ДТА достигает *t* пика (169°С). В пределах 170-190°С вязкость резко возрастает, достигая максимального значения при 187°С. На термограммах достигаются пиковые температуры при $W_н$= 6 *град/мин* (178°) и $W_н$= 10 *град/мин* (182°С). В интервале 190-220°С резко уменьшается вязкость, содержание S_μ достигает максимальной величины (210°С), процесс полимеризации кончается, теплопроводность значительно увеличивается.

Выводы

1. Изучено термическое поведение особо чистой, очищенной и газовой серы с помощью количественного термографического анализа.

2. Первый эффект на термограммах относится к полиморфному превращению ромбической серы в моноклинную. Второй эффект соответствует плавлению серы. Первый и второй эффекты характерны для всех исследованных сортов серы. Третий эффект – полимеризация серы проявляется лишь на термограммах особо чистой и очищенной серы.

3. Величина энергии активации полиморфного превращения, найденная по методу Киссингера, больше для особо чистой серы (135 *ккал/моль),* что свидетельствует о меньшей скорости процесса в присутствии примесей.

4. Эффект полимеризации серы наиболее полно протекает для особо чистой серы, в меньшей степени для очищенной и совсем отсутствует в газовой сере. Площадь эффекта линейно возрастает с увеличением скорости нагрева. Теплота полимеризации составляет для особо чистой серы 2,17 *ккал/кг,* для очищенной – 1,16 *ккал/кг* и близка к ну-

Bukstov University
Created by free version of 2PDF

лю для газовой. Величины энергии активации равны 47 *ккал/моль* для особо чистой и 69 *ккал/моль* для очищенной серы, что подтверждает затруднение полимеризации в присутствии примесей. Наиболее активной примесью является мышьяк.

5. Сопоставлено изменение физических свойств и термограмм серы в интервале температур полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Борисов. Физико-химические основы капельной флотации в серных суспензиях. Труды ГИГХСа, вып. 6, 1960, С. 287.
2. Г.О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964.
3. М.З. Угорец, Е.А. Букетов. Термографическое изучение кинетики химических процессов. Труды Химико-металлургического института АН КазССР, т. VI, 1968.
4. Л.Г. Берг. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961.
5. H.E. Kissinger. Kinetica in DTA. «Anal. Chem.», 1957, 29, № 11, P. 1702.
6. В.М. Лекаев, Л.Н. Елкин. Физико-химические и термодинамические константы элементарной серы. М., Изд-во МВ и ССО СССР, 1964.
7. Краткая химическая энциклопедия. Т. 4, М., СЭ, 1965, С. 196.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

А. Н. ПОЛУКАРОВ, М. МАХМЕТОВ.
В. П. МАЛЫШЕВ, Е. А. БУКЕТОВ

К ВОПРОСУ О ПОВЕДЕНИИ МЫШЬЯКА, СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА ПРИ СЖИГАНИИ ГАЗОВОЙ СЕРЫ

Основное количество получаемой газовой серы идет на производство серной кислоты. При существующих способах сжигания газовой серы [1] содержащиеся в сере мышьяк, селен и теллур полностью переходят в газовую фазу. В связи с тем, что мышьяк является ядом для контактной массы, сернистый газ очищают от мышьяка в дорогостоящей системе мокрого улавливания. Получение из мышьяковистой газовой серы безмышьяковистого сернистого газа позволило бы применить короткую схему производства серной кислоты, при которой сернистый газ направляют непосредственно в контактный аппарат.

Предварительными опытами было установлено, что при сжигании серы на поверхности ее расплава, т. е. в жидкой фазе, вначале выгорают сера и селен и лишь после сгорания основного количества серы (95%) начинают переходить в газовую фазу мышьяк и теллур. При сжигании серы в газовой фазе, т. е. после перехода ее в парообразное состояние, получить безмышьяковистый сернистый газ не удается, если даже степень выгорания серы из расплава не превышает 50%.

Теоретические основы процесса извлечения мышьяка, теллура и серы при сжигании мышьяковистой серы на поверхности расплава, по нашему мнению, заключаются в следующем.

При сжигании серы на поверхности расплава можно предположить протекание таких реакций:

$$S + O_2 = SO_2, \quad (1)$$

$$Se + O_2 = SeO_2, \quad (2)$$

$$Te + O_2 = TeO_2, \quad (3)$$

$$As_2S_3 + 4{,}5O_2 = As_2O_3 + 3SO_2. \quad (4)$$

Если бы все эти реакции происходили, то в связи с более высокой упругостью паров трехокиси мышьяка по сравнению с сульфидом мышьяка мышьяк должен был бы выгорать легче при сжигании серы на поверхности расплава, чем в парах. На смесях $S + SeO_2$, $S+TeO_2$, $S + As_2O_3$ нами установлено, что сера является хорошим восстановителем для указанных окислов. Так, реакция взаимодействия двуокиси селена с серой заметно протекает уже при 120°, с трехокисью мышьяка – при 150° и с двуокисью теллура – при 200°С. На реакции взаимодействия трехокиси мышьяка с серой основан известный способ син-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

теза сульфидов мышьяка путем плавления серы с окисью мышьяка [2]. Таким образом, реакции (2), (3) и (4) могут проходить лишь после выгорания основного количества серы, когда концентрация мышьяка, теллура и селена в расплаве становится значительной. Следовательно, как при сжигании серы в парах, так и на поверхности расплава мышьяк, теллур и селен в течение почти всего процесса сжигания находятся в исходном неокисленном состоянии. Селен в газовую фазу при сжигании серы на поверхности расплава переходит при высокой упругости паров сульфида селена и элементарного селена [2].

Концентрирование мышьяка и теллура в расплаве обусловлено резким снижением упругости паров сульфида мышьяка и теллура над расплавом в связи с тем, что при сжигании серы на поверхности жидкая фаза находится в контакте с сернистым ангидридом, являющимся инертным газом по отношению к парам сульфида мышьяка и теллура. Так как сульфид мышьяка и теллур в газообразном состоянии ассоциируются с парами серы, то их концентрация в парах над расплавом серы сильно зависит от того, как далека концентрация паров серы от равновесной. Авторами работы [3] установлено, что окисление серы при 235-285°С идет в жидкой фазе и что при этих температурах вклад газофазной реакции незначителен. При непрерывном сжигании серы на поверхности расплава состояние системы $S_ж = S_г$ далеко от равновесного, что в свою очередь является причиной концентрирования мышьяка и теллура в расплаве. Значительное увеличение упругости пара сульфида мышьяка после выгорания из расплава 95% серы связано с резким повышением мольной доли сульфида мышьяка в расплаве. Так, при содержании в исходной сере 98,0% серы, 1,0% нелетучего остатка и 0,82% трисульфида мышьяка мольный процент сульфида мышьяка после выгорания 90, 95, 97 и 98% серы, соответственно, достигает 9,4, 23, 45 и 100%. Ниже приводятся результаты лабораторных опытов по селективному сжиганию серы из расплава мышьяковистой газовой серы Медногорского медно-серного комбината, содержащей 0,402% мышьяка, 0,045% селена и 0,015% теллура.

Вначале серу сжигали в открытой фарфоровой чашке при температуре кипения серы и свободном доступе воздуха к поверхности расплавленной серы. Навеску серы (300 *г*) помещали в чашку (средний диаметр чашки 100 *мм*, что соответствует площади расплава 0,008 $м^2$), расплавляли ее на электроплитке и после достижения 300°С поджигали. В дальнейшем температуру расплавленной серы повышали до кипения. После выгорания основного количества серы чашку с остатком снимали с плитки и для прекращения горения закрывали асбестом.

Created by free version of 2PDF

Vuketsy University

Затем остаток серы взвешивали и анализировали. Для сравнения проведено несколько опытов по сжиганию серы с добавкой соды. В таблице 1 показана зависимость извлечения мышьяка, теллура и селена из серы в остаток от степени сжигания серы.

Таблица 1

Результаты опытов по извлечению мышьяка, теллура и селена в остаток, %

Степень сжигания серы, %	Без добавок			С добавкой к расплаву серы 1,5% соды		
	As	Te	Se	As	Te	Se
90,0	100,0	100,0	23,0	100,0	100,0	26,0
94,0	100,0	100,0	13,0	100,0	100,0	15,0
95,0	100,0	100,0	10,0	100,0	100,0	13,0
96,0	90,0	92,0	8,0	95,0	96,0	10,0
96,8	55,0	66,0	2,1	65,0	70,0	5,0

Из таблицы видно, что переход мышьяка и теллура из расплава серы в газовую фазу начинается только после выгорания 95% серы. Добавка в расплав 1,5% соды способствует удержанию мышьяка и теллура в остатке.

Продолжительность сжигания 300 *г* серы составляла 36 *мин*. Следовательно, интенсивность сжигания серы равна

$$(0{,}3 \cdot 60/36) \cdot 24 : 0{,}008 = 1500 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{сутки}.$$

Такая интенсивность сжигания серы низка для промышленных целей, поэтому проведены опыты по сжиганию серы с принудительной подачей сжатого воздуха на поверхности расплавленной серы через трубку диаметром 12*мм* под углом 60° к поверхности горящей расплавленной серы. Конец трубки отстоял от поверхности расплава на 100 *мм*.

Опыты проводились следующим образом: в чашку *(d* = 100 *мм)* загружалось 300 *г* серы, после расплавления и нагревания до 300°С ее поджигали и подавали 120 *л/мин* воздуха. После выгорания примерно 65% серы в чашку доливали до первоначального уровня предварительно расплавленную серу. Таким образом, сожжено 1500 *г* серы. Температуру расплавленной серы в течение всего опыта поддерживали в интервале 350-440°С. После того как в чашке от 1500 *г* израсходованной серы оставалось 150 *г* (через 45 *мин* от начала сжигания серы), расход воздуха уменьшен до 40 *л/мин* и через 5 *мин* горения опыт прекращен; при этом вес остатка был 64,9 *г*, т. е. 4,33% от исходного количества сожженной серы. Этот остаток содержал 9,2% мышьяка и 0,34% теллура. Таким образом, извлечение мышьяка из серы в остаток

Created by free version of 2PDF
Buketov University

составило 64,9 · 92·100/1500·4 = 99,5%; теллура 64,9·0,34·100/1500·0,15 = 100,0% при степени выжигания селена 93,0%. Интенсивность сжигания серы достигла 1,5·60/50·24:0,008 = 5400 *кг/м²·сутки* при расходе воздуха на сжигание 1 *кг* серы: (120 - 45 + 40·5)/1,5 = 3,7 *нм³*.

Чтобы выяснить возможность дальнейшего концентрирования мышьяка и теллура в остатке, провели опыт по дожиганию серы из остатка от вышеописанного опыта. Для этого весь остаток сжигали при 350-400°С и свободном доступе воздуха до половины его первоначального веса; при этом в остатке найдено 95% мышьяка и 98,0% теллура от исходного количества и остаток обогатился мышьяком до 17,9%, а теллуром – до 0,67%.

Для описанного способа сжигания мышьяковистой серы в промышленных условиях может быть использован любой аппарат, позволяющий сжигать серу на поверхности ее расплава.

Лабораторными опытами установлено, что безмышьяковистый сернистый газ можно получить и при сжигании серы в парах, если в расплав серы предварительно добавить 1-2% сульфата натрия [4] или соды. В литературе [5] указывается, что сера оказывает восстанавливающее действие на сульфат натрия. Нами определено, что взаимодействие серы (избыток) с сульфатом натрия заметно протекает при 300°С, а с содой – при 130°С по реакциям:

$$Na_2SO_4 + 2S = NaS_2O_3 + SO_2, \qquad (5)$$

$$3Na_2CO_3 + (2n + 2)S = 2Na_2S_n + Na_2S_2O_3 + 3SO_2. \qquad (6).$$

Образование натриевых тиосолей мышьяка при взаимодействии сульфида и гипосульфита с сульфидом мышьяка, является, по нашему мнению, причиной концентрирования мышьяка в расплаве при сжигании серы в парах. Ниже приводятся результаты лабораторных опытов по сжиганию паров серы. В опытах использовалась газовая сера ранее указанного состава.

Расплавленную серу переводили в газообразное состояние и сжигали затем пары серы в фарфоровой чашке, которую закрывали крышкой с отверстием для выхода паров серы. Навеску серы 200 *г* помещали в чашку и расплавляли на электроплитке. Затем на поверхность расплава засыпали 1-2% порошкообразного безводного сульфата натрия, чашку закрывали крышкой и температуру расплава доводили до кипения. Выходящие из отверстия крышки пары серы поджигали. После сжигания основного количества серы чашку с остатком снимали с плитки, отверстие крышки закрывали и после охлаждения остаток серы взвешивали и анализировали на мышьяк, теллур и селен. Для

Created by free version of 2PDF

Buketov University

сравнения проводили аналогичные опыты без добавок сульфата натрия. Из результатов опытов (табл. 2) видно, что сульфат натрия полностью удерживает в остатке мышьяк и теллур при степени сжигания серы не более 95 %.

Таблица 2

Результаты опытов по сжиганию серы в парах

Количество безводного натрия от веса серы, %	Степень сжигания серы, %	Извлечение в остаток, %		
		As	Te	Se
Без добавок	95,0	30,0	32,0	12,0
Na_2SO_4	90,0	40,0	43,0	20,0
1,0	95,0	100,0	100,0	12,0
	98,5	75,0	76,0	1,5
1,5	95,0	100,0	100,0	14,0
	98,5	80,0	82,0	2,0
2,0	95,0	100,0	100,0	15,0
	98,5	82,0	83,0	2,0

Переработка мышьяково-теллуристого концентрата

Мышьяково-теллуристый концентрат, образующийся при сжигании серы на поверхности расплава, полностью сжигали при 400-500°С в трубчатой печи с последующей конденсацией паров трехокиси мышьяка и двуокиси теллура. Смесь окислов мышьяка и теллура затем нагревали при 600°С; при этом трехокись мышьяка полностью улетучивалась и конденсировалась, а двуокись теллура оставалась в остатке. Содержащаяся в мышьяково-теллуристом концентрате сера при сжигании превращается в сернистый газ, который в производстве может быть направлен на получение серной кислоты. При наличии в мышьяково-теллуристом концентрате сульфата натрия после сжигания концентрата остаток необходимо прокаливать при 500-600°С; в этом случае остается один сульфат натрия, который возвращается на сжигание новой партии серы.

Если при сжигании серы или при ее дистилляции для удержания мышьяка и теллура в остатке используется не сульфат натрия, а сода, то извлечь мышьяк и теллур из концентрата описанным выше способом не удается. Это вызвано тем, что сода образует с мышьяком термически более стойкое соединение, вследствие чего после сжигания концентрата и прокалки остатка при 500-700°С удаляется лишь 50-60% мышьяка. В то же время при полном сжигании концентрата в присутствии соды без прокалки мышьяк и теллур также полностью не сохраняются в остатке. Кроме того, сода, в отличие от сульфата на-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

трия, связывает часть серы и не регенерируется. Таким образом, применение сульфата натрия, хотя он и обладает несколько меньшей задерживающей способностью по отношению к мышьяку, чем сода, облегчает переработку мышьяково-теллуристого концентрата при полном использовании содержащейся в нем серы и регенерации сульфата натрия.

Выводы

1. Установлена возможность получения безмышьяковистого сернистого газа путем сжигания газовой серы на поверхности ее расплава. При степени сжигания не более 95% серы содержащиеся в исходной сере мышьяк и теллур полностью концентрируются в остатке.

2. Безмышьяковистый сернистый газ может быть получен также при сжигании паров серы из расплава, содержащего 1-2% сульфата натрия или соды.

3. Разработан способ переработки мышьяково-теллуристого концентрата, позволяющий извлечь из него в самостоятельные товарные продукты мышьяк и теллур, а также утилизировать содержащуюся в концентрате серу.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Амелин. Производство серной кислоты. М. – Л., «Химия», 1964, С. 100.

2. М.А. Меньковский. Природная сера. М. – Л., Госхимиздат, 1949, С. 42.

3. Wiewiorowski T.K. and Slaten B.L. Molten Sulfur Chemistry. IV. The oxidation of Liquid Sulfur. «J. Physical Chemistry», 1967, 71, № 9, P. 3014.

4. А.Н. Полукаров, Е.А. Букетов, М. Махметов, В.П. Малышев. Способ получения сернистого газа. Решение комитета о выдаче авт. свид. от 6.XI 1968 г. по заявке № 1211793/23-26.

5. Д.И. Менделеев. Основы химии, т. 2. М. – Л., «Химия», 1949, С. 5.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

А. Н. ПОЛУКАРОВ, М. МАХМЕТОВ, Е. А. БУКЕТОВ

АДСОРБЦИЯ МЫШЬЯКОВИСТОГО АНГИДРИДА ИЗ ГАЗОВ ГРАНУЛИРОВАННОЙ ОКИСЬЮ ЦИНКА

При окислительном обжиге сульфидных концентратов цветных металлов, сжигании железного колчедана или газовой серы содержащиеся в этих продуктах мышьяк и селен переходят частично или полностью в газовую фазу в виде окислов. В производстве серной кислоты контактным способом обжиговые газы перед поступлением их в контактные аппараты тщательно очищаются от мышьяка, селена, пыли, влаги и серного ангидрида с помощью сложной и дорогостоящей системы мокрого улавливания. Необходимость тонкой очистки вызывается прежде всего содержанием в газе мышьяка, являющегося «ядом» для контактной массы.

Большой практический интерес представляет метод сухой очистки обжигового газа от трехокиси мышьяка путем сорбции его твердыми поглотителями. В этом случае процесс очистки существенно упрощается, так как после сухого электрофильтра газ, не охлаждаясь, поступает в аппарат с твердым адсорбентом, а затем непосредственно в контактный аппарат.

Сорбционной способностью по отношению к трехокиси мышьяка при повышенной температуре обладают многие вещества: окислы железа, цинка, хрома, свинца, меди, кальция [1, 2], силикагель [3, 4], цеолиты и др. Хорошую сорбционную способность по отношению к мышьяку проявляет огарок, образующийся при сжигании сульфидных руд. Проведенные лабораторные исследования [5] показали возможность достаточно полной очистки обжигового газа от мышьяка путем обработки его огарком в специальном аппарате, установленном перед сухими фильтрами или после них. Однако опыт работы по обжигу железного колчедана и цинкового сульфидного концентрата в печах КС показывает, что огарок не полностью улавливает мышьяк и обжиговые газы после сухих электрофильтров содержат до 10 *мг/м*^{3} мышьяка 16].

Способ улавливания трехокиси мышьяка и двуокиси селена из газов гранулированной окисью цинка описан в работе [6].

Нами было изучено влияние различных факторов на адсорбцию трехокиси мышьяка гранулированной окисью цинка из газовой фазы, состоящей из паров трехокиси мышьяка в смеси с воздухом, сернистым и серным ангидридами, а также исследован термический способ отгонки мышьяка из гранул окиси цинка.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

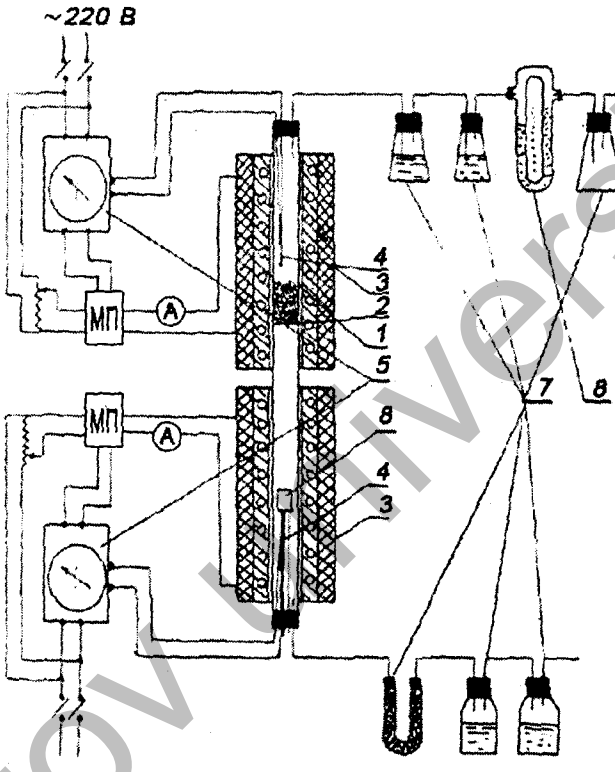


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – реактор; 2 – решетка; 3 – печь; 4 – термопары; 5 – электронный потенциометр; 6 – стаканчик; 7 – промывные и поглотительные скляёки; 8 – реометр; 9 – вакуумная линия.

Для опытов использовались трехокись мышьяка марки «х.ч.» и высушенные при 105°С гранулы окиси цинка класса +2-2,5 *мм*, полученные в чашевом грануляторе путем увлажнения водой чистой порошкообразной окиси цинка. В качестве газа-носителя применялся очищенный от пыли и влаги воздух или гелий.

Методика проведения опытов и контроль за результатами приняты следующие: навеска трехокиси мышьяка помещалась в стеклянном стаканчике в нижней части реакционной, трубки (рис. 1). В верхнюю часть трубки на пористое дно засыпались сухие гранулы окиси цинка. Нижняя и верхняя части реакционной трубки обогревались независимо и заданная температура поддерживалась электронными потенциометра-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

ми. Трехокись мышьяка и гранулы окиси цинка помещались в холодную печь. После достижения заданной, температуры в зоне гранул в реакционную трубку подавался с определенной скоростью воздух и с этого момента отсчитывалась продолжительность опыта. Конец опыта определялся по исчезновению трехокиси мышьяка в стаканчике. Во избежание конденсации на гранулах трехокиси мышьяка температура ее возгонки во всех опытах поддерживалась ниже температуры гранул.

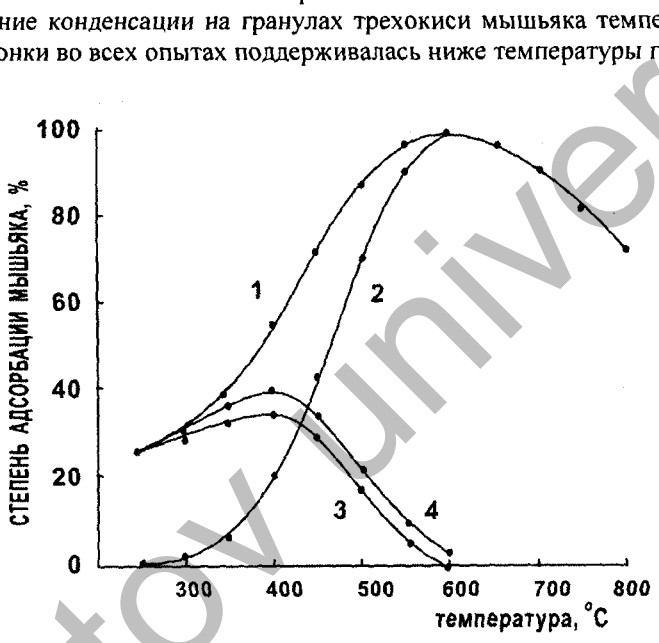


Рис. 2. Температурная зависимость адсорбции трехокиси мышьяка окисью цинка в токе воздуха и гелия (вес гранул – 12,5 *г;* высота насадки – 50 *мм;* скорость газа – 0,1 *м/сек,* или 1,5 *л/мин,* пропущено As_2O_3 – 0,2 *г;* продолжительность опыта – 60 *мин): 1* – мышьяк общий (в токе воздуха); *2* – доля пятивалентного мышьяка в общем (в токе воздуха); 3–доля трехвалентного мышьяка в общем (в токе воздуха); *4* – мышьяк общий (в токе гелия).

Гранулы окиси цинка взвешивались до и после опыта. Процент адсорбции трехокиси мышьяка подсчитывался по количеству ее в исходной навеске и в гранулах после опыта. В гранулах окиси цинка определялись трехвалентный мышьяк броматометрическим и общий мышьяк бихроматным методами после предварительного выделения мышьяка из солянокислого раствора гипофосфитом натрия [3]; пятивалентный мышьяк определялся по разности.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

На рисунке 2 показано, что оптимальная температура адсорбции трехокиси мышьяка окисью цинка в токе воздуха составляет 600°, а в токе гелия 400°С. При температуре 250°С и ниже весь уловленный окисью цинка мышьяк (в токе воздуха) находится в трехвалентном состоянии, а при температуре 550°С и выше – только в пятивалентной форме. В токе гелия весь уловленный окисью цинка мышьяк присутствует в трехвалентном виде. Из этого рисунка также видно, что характер адсорбции трехвалентного мышьяка окисью цинка в атмосфере воздуха аналогичен характеру адсорбции его в токе гелия.

Авторы работы [9], изучавшие процесс адсорбции трехокиси мышьяка окисью железа, считают, что трехокись мышьяка вначале адсорбируется на поверхности окисла железа, затем окисляется кислородом до пятиокиси, которая взаимодействует с окисью металла с образованием арсената. Возможность адсорбции трехокиси мышьяка окислами тяжелых металлов через стадию образования арсенитов с последующим их окислением до арсенатов в указанной работе вообще не рассматривается. Авторы обосновывают описанную адсорбцию отсутствием поглотительной способности у окиси железа по отношению к трехокиси мышьяка при 600°С в атмосфере, не содержащей кислорода. Из этого факта делается вывод о том, что без кислорода трехокись мышьяка не поглощается окисью железа, так как не образуется пятиокись.

Результаты наших опытов по адсорбции трехокиси мышьяка окисью цинка как в токе воздуха (рис. 2), так и в отсутствие кислорода (в токе гелия) свидетельствуют о том, что наличие кислорода в газовой фазе не является обязательным условием для адсорбции трехокиси мышьяка окисью цинка при температурах ниже 600°С. Выше 600°С окись цинка в токе гелия не улавливает трехокись мышьяка, однако, как нами установлено, это связано с термической неустойчивостью метаарсенита цинка при этих температурах.

Влияние скорости газа, высоты насадки гранул и количества пропущенной трехокиси мышьяка на степень улавливания мышьяка окисью цинка показано на рисунке 3 и в таблице 1. Нами также определено, что с увеличением высоты насадки и количества пропущенной трехокиси мышьяка содержание ее в нижнем слое гранул повышается, достигая 32%.

Концентрация трехокиси мышьяка в газовой фазе в опытах 1,2, 3 (табл. 1) составляла 1,65 *г/м*^{3}, а в опыте №4 – 8,5 *г/м*^{3}, что значительно превосходит содержание мышьяка в промышленных газах от сжигания железного колчедана и газовой серы (10-70 *мг/м*^{3}). При физической

Created by free version of 2PDF
Bukkov University

адсорбции влияние концентрации трехокиси мышьяка в газе на процесс адсорбции настолько велико, что применение силикагеля для извлечения мышьяка из бедных промышленных газов оказалось экономически нецелесообразным из-за малой динамической емкости адсорбента [4].

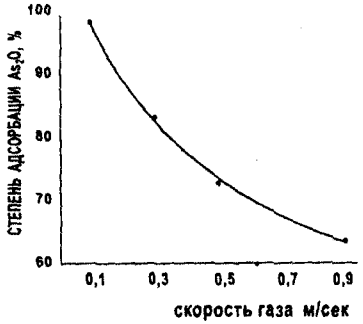


Рис. 3. *Влияние скорости* газового потока на адсорбцию трехокиси мышьяка *окисью цинка* (вес гранул – 12,2 г; высота насадки – 50 мм; температура – 550°; пропущено мышьяковистого ангидрида 0,2 г; продолжительность опыта – 60 мин).

Изучение влияния концентрации трехокиси мышьяка в газе на динамическую емкость гранул окиси цинка в лабораторных условиях представляет трудоемкую задачу в связи с необходимостью пропускания через адсорбент больших объемов газов при низких содержаниях мышьяка. Поэтому нами испытаны две резко отличные концентрации трехокиси мышьяка в газе: 2 и 0,05 *г/м*^{3}. В этих опытах гранулы окиси цинка после проведения процесса адсорбции выгружались из реакционной трубки слоями, что позволяло проследить влияние концентрации мышьяка в газе на емкость адсорбента при неполном насыщении гранул трехокисью мышьяка. Условия проведения опытов и их результаты приведены в таблице 2, из которой следует, что снижение концентрации трехокиси мышьяка в газе с 2 до 0,05 *г/м*^{3} при температурах адсорбции 550 и 300°С заметно не отразилось на длине рабочего слоя гранул и степени насыщения нижнего слоя трехокисью мышьяка. Адсорбция трехокиси мышьяка из бедных газов при температурах выше 550°С сопровождается понижением емкости адсорбента. Таким образом, концентрация трехокиси мышьяка в газе не будет существенно влиять на емкость гранул окиси цинка, если процесс адсорбции осуществлять в условиях, когда упругость диссоциации арсената цинка ничтожно мала. В этом заключается существенное преимущество окиси цинка перед силикагелем, адсорбционная способность которого основана не на химическом взаимодействии, а на капиллярной конденсации трехокиси мышьяка.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Таблица 1

Влияние высоты насадки и количества пропущенной трехокиси мышьяка на ее адсорбцию окисью цинка (скорость воздуха – 0,3 м/сек или 4,7 л/мин; температура 550°С; продолжительность опыта – 60 мин)

№ опыта	Насадка гранул		Кол-во пропущенного As_2O_3	Уловленная As_2O_3 и ее содержание в гранулах, %				Уловлено трехокиси мышьяка всей насадкой, %
	Высота, мм	Вес, г		Нижний слой насадки, 10 мм		Нижний слой насадки, 50 мм		
				уловлено	содержание	уловлено	содержание	
1	50	12,0	1,0	42,0	11,0	80,1	6,1	80,1
2	100	24,0	1,0	45,5	12,4	89,8	6,7	100,0
3	150	36,0	1,0	68,6	15,0	97,8	7,0	100,0
4	150	36,0	5,2	26,2	27,0	58,7	32,0	96,5

Из таблицы 2 также видно, что окись цинка хорошо улавливает трехокись мышьяка и при температуре 300°С. Это обстоятельство особенно важно, если учесть, что при такой температуре окись цинка хорошо улавливает двуокись селена, а обжиговые газы после сухих электрофильтров имеют температуру 250-300°С. Из таблицы 3 следует, что наличие сернистого ангидрида в газе существенно не влияет на адсорбцию трехокиси мышьяка окисью цинка.

На рисунке 4 для сравнения приведены кривые температурной зависимости адсорбции окислов селена, серы и мышьяка окисью цинка. Большое различие в характере температурной зависимости адсорбции указанных окислов окисью цинка дает основание предполагать возможность селективной адсорбции из их смеси с воздухом только трехокиси мышьяка при 700-750°С или суммы серного и мышьяковистого ангидридов при 500-550°С. С этой целью проведены опыты. Результаты их (табл. 4) подтверждают возможность как совместной адсорбции селенистого и мышьяковистого ангидридов из их смеси при 300°, так и селективной адсорбции одной трехокиси мышьяка при 550°С.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Таблица 2

Влияние концентрации трехокиси мышьяка в газе на ее адсорбцию окисью цинка (вес гранул 37,0 *г*; высота насадки 150 *мм*; скорость газа 0,5 *м/сек*; пропущено трехокиси мышьяка 0,46 *г*)

Концентрация As_2O_3, *г/м³*	Температура, °С	Продолжительность	Высота слоя, степень улавливания As_2O_3 и ее содержание по слоям насадки (от низа), *мм*, %										Уловлено тремя нижними слоями, %
			10		20		30		40		50		
			Уловлено	Содержание	Уловлено	Содержание	Уловлено	Содержание	Уловлено	Содержание	Уловлено	Содержание	
2,0	300	0,5	42,9	7,4	22,8	2,09	12,4	0,78	11,3	0,56	10,6	0,49	78,1
0,05	300	20	41,6	7,3	23,0	2,15	12,8	0,8	11,5	0,6	11,1	0,53	77,4
2,0	550	0,5	60,1	10,0	22,1	2,00	10,7	0,66	7,4	0,34	0,0	0,0	92,9
0,05	550	20	58,1	10,1	19,7	1,73	13,0	0,77	9,2	0,45	0,0	0,0	90,8
2,0	600	0,5	60,5	10,3	20,1	1,90	12,5	0,7	6,9	0,3	0,0	0,0	93,1
0,05	600	20	55,3	8,9	18,7	1,63	13,4	0,8	10,0	0,5	3,6	0,16	87,4

Таблица 3

Адсорбция трехокиси мышьяка окисью цинка при наличии сернистого ангидрида и без него (вес гранул 25,0 *г*; высота насадки 100 *мм*; температура 550°С; скорость воздуха 0,3 *м/сек* или 4,7 *л/мин*; пропущено трехокиси мышьяка 1,0 *г*; SO_2 – 45,0 *г*; продолжительность опыта – 30 *мин*)

Концентрация SO_2 в газе, *об. %*	Высота слоя, степень улавливания As_2O_3 и ее содержание по слоям насадки (от низа), *мм*, %								Содержание, %	
	10		20		30		40			
	Уловлено	Содержание	Уловлено	Содержание	Уловлено	Содержание	Уловлено	Содержание	As_2O_3	SO_2
0,0	37,2	12,8	45,0	8,3	13,9	1,80	3,4	0,34	4,0	-
11,0	36,4	12,8	46,4	8,44	10,9	1,43	5,4	0,54	4,0	0,13

Bukeev University

Created by free version of 2PDF

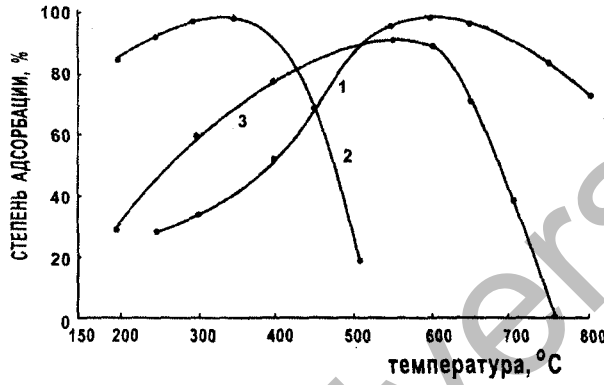


Рис. 4. Температурная зависимость адсорбции трехокиси мышьяка, двуокиси селена и трехокиси серы окисью цинка (вес гранул – 10,0 *г;* высота насадки – 50 *мм,* скорость воздуха – 0,1 *м/сек* или 1,5 *л/мин,* пропущено As_2O_3 0,3 *г,* продолжительность опыта – 60 *мин): 1* – трехокись мышьяка; *2* – двуокись селена; *3* – трехокись серы.

Для доказательства возможности селективной адсорбции трехокиси мышьяка в присутствии серного ангидрида проведены опыты по улавливанию мышьяковистого ангидрида гранулами окиси цинка, предварительно насыщенными трехокисью серы до 33,4% (67,2% сульфата цинка). Использование в этих опытах насыщенных серным ангидридом гранул окиси цинка связано с тем, что не удалось получить гранулы сульфата цинка из ее соли. Из таблицы 5 видно, что мышьяковистый ангидрид образует с окисью цинка более прочное соединение, чем сульфат, и способен вытеснять трехокись серы из сульфата цинка при температурах выше 600°С.

Термическая отгонка трехокиси мышьяка из гранул окиси цинка

Разработанный нами ранее [10] гидрометаллургический содовый способ извлечения двуокиси селена из гранул окиси цинка не дал положительных результатов по извлечению трехокиси мышьяка. Это обусловлено тем, что присутствующий в окиси цинка арсенат цинка, в отличие от селенита цинка, обладает значительно меньшей растворимостью, вследствие чего не переходит в содовый раствор [11, 12]. Поэтому нами был испытан термический способ отгонки трехокиси мышьяка из гранул окиси цинка.

Created by free version of 2PDF
Bukeev University

Таблица 4

Адсорбция трехокиси мышьяка в присутствии селенистого и серного ангидридов (вес гранул – 40,5 *г*, высота насадки – 150 *мм*, скорость газа – 0,5 *м/сек* или 8,3 *л/мин*, продолжительность опыта – 60 *мин)*

Температура, °С	Концентрация в газе, *г/м*³			Высота слоя от низа насадки и содержание в гранулах, *мм*, %										Уловлено всей насадкой, %	
				10		20		30		40		50			
	As_2O_3	SeO_2	SO_3	As_2O_3	SeO_2	As_2O_3	SeO_2	As_2O_3	SeO_2	As_2O_3	SeO_2	As_2O_3	SeO_2	As_2O_3	SeO_2
300	1	0,0	0,0	6,77	0,00	1,91	0,0	0,71	0,00	0,50	0,00	0,37	0,00	100,0	0,0
300	1	1	0,0	6,15	7,48	1,52	1,70	0,73	0,62	0,55	0,28	0,27	0,14	100,0	100,0
300	1	1	2,4	4,80	6,40	1,14	1,56	0,89	0,70	0,67	0,34	0,53	0,27	100,0	100,0
550	1	1	0,0	10,00	0,00	2,00	0,00	0,66	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	100,0	0,0
550	1	1	0,0	9,80	0,30	1,90	0,20	0,70	0,10	0,40	0,10	0,00	0,10	100,0	3,50

Промышленные газы от окислительного обжига сульфидных концентратов, от сжигания железного колчедана и газовой серы всегда содержат некоторое количество серного ангидрида, который хорошо адсорбируется окисью цинка с образованием сульфата цинка. Условия термической отгонки двуокиси селена и трехокиси серы из гранул окиси цинка установлены нами ранее [13, 14].

Опыты по термической отгонке мышьяка проводились на гранулах окиси цинка, предварительно насыщенных трехокисью мышьяка при температуре 550°С до среднего содержания 19,52%; при этом весь мышьяк в окиси цинка присутствовал в пятивалентном состоянии.

Из результатов этих опытов (рис. 5) видно, что арсенат цинка является термически стойким соединением. На этом же рисунке для сравнения приведены полученные нами ранее кривые температурной зависимости десорбции селенистого и серного ангидридов. Большое различие в характере этой зависимости для трех указанных окислов из гранул окиси цинка свидетельствует о возможности последовательной отгонки вначале одной двуокиси селена при 550-600°, затем серного ангидрида при 700-800° и, наконец, мышьяковистого ангидрида при 900-1000°С, что и подтверждено соответствующими опытами.

Created by free version of 2PDF

Belarusian University

Таблица 5

Адсорбция трехокиси мышьяка насыщенными трехокисью серы гранулами окиси цинка (вес гранул 41,0 *г*; высота насадки 100 *мм*; скорость воздуха 0,3 *м/сек* или 4.7 *л/мин*; продолжительность опыта – 30 *мин* пропущено трехокиси мышьяка 1,0 *г*; среднее содержание SO_3 в гранулах – 33,4%)

Температура, °С	*Высота* слоя, степень улавливания As_2O_3 и ее содержание по слоям насадки (от низа), *мм*, %						Уловлено As_2O_3 всей насадкой, %
	10		40		50		
	Уловлено	Содержание	Уловлено	Содержание	Уловлено	Содержание	
450	3,50	0,65	4,16	0,26	2,55	0,12	10,30
500	3,48	0,64	4,18	0,25	2,54	0,13	10,20
550	3,74	0,66	4,38	0,27	2,68	0,14	10,80
600	5,16	0,91	6,48	0,40	3,12	0,16	14,76
650	7,64	1,33	10,12	0,62	2,96	0,16	20,72
700	34,40	7,20	38,80	2,50	16,95	0,90	90,15
750	36,60	7,60	40,80	2,60	10,70	0,60	88,10

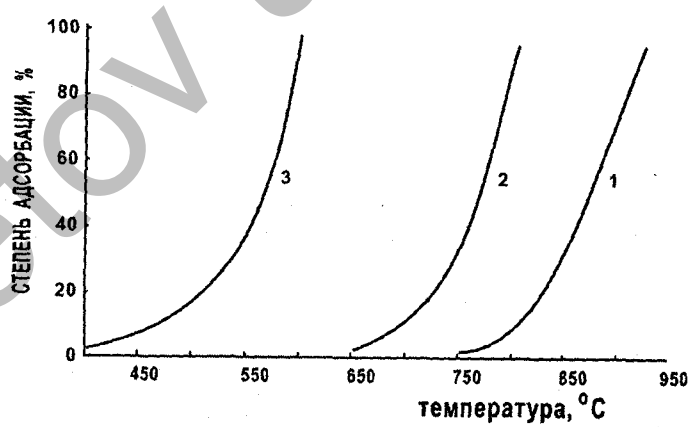


Рис. 5. Влияние температуры на отгонку трехокиси мышьяка из гранул окиси цинка (вес гранул–18,8 *г;* высота насадки–50 *мм;* скорость воздуха–0,1*м/сек* или 1,5 *л/мин;* продолжительность опыта – 60 *мин;* среднее содержание As_2O_3 в гранулах– 19,52%): *1* –отгонка As_2O_3; *2* – SO_3; *3* – SeO_2.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Снижение температуры отгонки серного и мышьяковистого ангидридов из гранул окиси цинка примерно на 200-300°С может быть достигнуто проведением процесса в потоке восстановительного газа. Так, по литературным данным [15], температура разложения сульфата цинка в присутствии углерода понижается на 200-250°С, даже если воздух не просасывался через навеску.

Выводы

1. На чистой трехокиси мышьяка изучено влияние температуры, скорости газа, высоты насадки и концентрации мышьяковистого ангидрида на адсорбцию ее гранулированной окисью цинка из газовой фазы.

2. Гранулированная окись цинка при температуре 250-300°С из газовой фазы улавливает вместе селенистый, серный и мышьяковистый ангидриды и практически не взаимодействует с сернистым газом; при 500-550°С окись цинка адсорбирует только серный и мышьяковистый ангидриды и при 700-750°С из указанной смеси с воздухом адсорбируется только мышьяковистый ангидрид.

3. Определена температурная зависимость десорбции трехокиси мышьяка из гранул окиси цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.М. Дубровин. Поведение мышьяковистого ангидрида в нагретых газах при улетучивании его совместно с другими окислами. «Ж. прикл. хим.», 1936, т. IX, № 12, С. 2145.

2. Очистка обжиговых газов от мышьяка. Чехослов. патент № 103074, 15.3.62; РЖХим, 1963, 12, Л97П.

3. П. Афанасьев. Очистка газов от мышьяка методом адсорбции. «Ж. прикл. хим.», 1933, № 5, С. 39.

4. И. Фейххерц, С. Шварцер. Адсорбция силикагелем газообразного мышьяка. «Ж. прикл. хим.», 1935, т. XII, № 4, С. 398.

5. А.Г. Амелин, Г.М. Штейнгарт и др. Получение серной кислоты с подачей обжигового газа непосредственно в контактный аппарат. «Бюллетень цветной металлургии», 1960, 7 (156), С. 33.

6. А.Г. Амелин. Короткая схема производства серной кислоты контактным методом из колчедана и отходящих газов. В сб. «Производство серной кислоты в цветной металлургии (материалы совещания, состоявшегося в Орджоникидзе в январе 1965 г.)». М., Металлургиздат, 1965.

7. Е.А. Букетов, М.З. Угорец. Способ улавливания селена, мышьяка и сурьмы из газов металлургических и химических процессов. Авт. свид. № 220226, 28.1.1963 г.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

8. С.Ю. Файнберг. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1953, С. 273.

9. В.В. Гусев. О взаимодействии мышьяковистого ангидрида с окислами железа при высоких температурах, «Укр. хим. ж.», т. 38, 1962, № 5, С. 577.

10. А.Н. Полукаров, Е.А. Букетов, М. Махметов. Извлечение двуокиси селена из газов от обжига медеэлектролитного шлама с помощью окиси цинка. Труды Химико-металлургического института АН КазССР, т. IV, 1967, С. 60.

11. В.Г. Чухланцев. Малорастворимые арсенаты и селениты с точки зрения правила рядов. Труды Уральского политехнического института им. С. М. Кирова, сб. 121. Свердловск, 1962, С. 5-9.

12. Redman M.J., Harveg W.W. The precipitation behavior of qroup II b cations with oxyanions of selenium and tellurium. «J. less – Common Metals», 1967, 12, № 5, P. 395.

13. А.Н. Полукаров, Е.А. Букетов, М. Махметов. Термический способ извлечения двуокиси селена из селенсодержащей окиси цинка. Труды Химико-металлургического института АН КазССР, т. IV, 1967, С. 37.

14. М. Махметов, А.Н. Полукаров, Е.А. Букетов. О взаимодействии окиси цинка с сернистым и серным ангидридами при повышенных температурах. Труды Химико-металлургического института АН КазССР, т. IX, 1969.

15. В.В. Печковский. О скорости термического разложения сульфатов цинка и магния. «Уч. зап. Пермского государственного университета им. А. М. Горького». Пермь, 1959, С. 93.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

А. Н. ПОЛУКАРОВ, М. МАХМЕТОВ, Е. А. БУКЕТОВ

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АРСЕНИТОВ И АРСЕНАТОВ ЦИНКА

Изучением поведения арсенитов и арсенатов цинка при нагревании в нейтральной атмосфере и на воздухе занимались в 30-х годах Рустон [1] и И.М. Дубровин [2]. Однако результаты их исследований носят больше качественный характер. Рустон утверждает, что температуры начала термической диссоциации для орто- и метаарсенита цинка в нейтральной атмосфере равны соответственно 425-435° и 376-378°С. По его мнению, при нагревании ортоарсенита цинка в запаянной трубке с вакуумом выше 520-525°С протекает реакция окисления-восстановления, аналогичная известной реакции [3]

$$5Ca_3(AsO_3)_2 = 3Ca_3(AsO_4)_2 + 4As + 6CaO.$$

И. М. Дубровин установил [2], что при нагревании ортоарсенита цинка на воздухе с 500-550°С мышьяк частично улетучивается и почти полностью переходит в пятивалентную форму. Далее автор отмечает, что с 500°С, возможно, происходят одновременно три реакции: окисления-восстановления, термической диссоциации и окисления кислородом воздуха. Ортоарсенат цинка, *по данным И.М. Дубровина, не разлагается* при яркокрасном калении.

Целью данной работы является исследование характера и последовательности превращений, происходящих при нагревании арсенитов и арсенатов цинка в нейтральной и окислительной атмосфере.

Экспериментальная часть

Для выяснения температур химических превращений и фазового состава образующихся продуктов использовали термографический, рентгеноструктурный* и химический методы анализа. Кривые нагревания записывались на пирометре Курнакова ФПК-58. Скорость нагрева составляла 8-10 *град/мин.* Навеску соли (0,5 *г*) помещали в фарфоровый тигель диаметром 16 *мм.* Эталон – окись алюминия, Pt-Pt/Rh термопары вводили в навеску в фарфоровых чехлах. В опытах с арсенитами цинка нейтральная атмосфера создавалась проходящим над навеской током гелия. Давление и влажность газа соответствовали атмосферному. Рентгеносъемку проводили в аппарате УРС-70 на железном излучении методом порошков.

---

* Рентгеноструктурный анализ выполнен мл. научн. сотрудником Л.П. Стрельченко

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Арсениты и арсенаты цинка синтезировали путем вливания при перемешивании стехиометрического количества раствора хлористого цинка в раствор арсенита или арсената натрия при 70°С с последующей выдержкой в маточном растворе в течение суток, pH раствора при осаждении доводили до 7-8. Осадок промывали вначале водой, затем спиртом и сушили при 130°С. Однако получить таким образом пироарсенит и метаарсенат цинка не удалось, поэтому последняя соль получена окислением метаарсенита цинка избытком перекиси водорода с последующим упариванием раствора досуха и сушкой осадка при 130°С. В таблице приводится химический анализ полученных солей.

Мышьяковые соли, полученные для опытов

Соли	Формула	Содержание мышьяка, %		Содержание цинка, %	
		расчетное	найденное	расчетное	найденное
Метаарсенит цинка	$Zn(AsO_2)_2$	53,6	53,2	23,77	24,1
Ортоарсенит цинка	$Zn_3(AsO_3)_2$	33,9	33,7	44,38	44,7
Метаарсенат цинка	$Zn(AsO_3)_2 \cdot H_2O$	45,54	45,3	19,87	20,1
Пироарсенат цинка	$Zn_2As_2O_7 \cdot 2H_2O$	37,95	37,7	30,48	30,7
Ортоарсенат цинка	$Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$	29,38	29,1	38,46	38,6

Цинк определяли ферроцианидным, трехвалентный мышьяк – броматометрическим и общий мышьяк бихроматным методами после предварительного выделения мышьяка из солянокислого раствора гипофосфитом натрия [4]. Пятивалентный мышьяк определялся по разности.

На рисунке 1 представлены полученные штрихдиаграммы исходных солей, а также штрихдиаграммы этих солей после выдержки при различных температурах. Исходная соль ортоарсената цинка, в отличие от других солей, оказалась рентгеноаморфной. Результаты рентгеноструктурного анализа для безводных мета- и ортоарсената цинка хорошо согласуются с литературными данными [5]. Рентгеноструктурные данные для остальных солей в литературе не обнаружены.

Термограммы, полученные при нагревании мета- и орто-арсенита цинка в нейтральной атмосфере и на воздухе, характеризуются несколькими тепловыми эффектами (рис. 2). Метаарсенит цинка в нейтральной атмосфере при 480-540°С разлагается до ортоарсенита цинка (рис. 2, с), что подтверждается потерей веса, химическим и рентгеноструктурным анализами соли после ее выдержки при 600°С (рис. 1, *б*). Ортоарсенит цинка при нагревании в нейтральной атмосфере не претерпевает никаких

Bukeiov University

Created by free version of 2PDF

превращений вплоть до температуры плавления соли при 1000-1010°С (рис. 2, *в*).

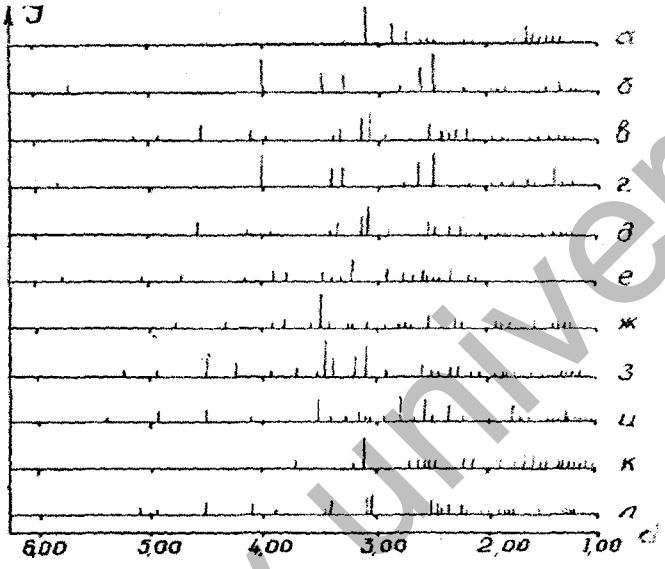


Рис. 1. Штрихдиаграммы: *а* – исходный $ZnO \cdot As_2O_3$,; *б* – то же при 600°С в нейтральной атмосфере; *в* – то же при 650°С в окислительной атмосфере; *г*– исходный $3ZnO \cdot As_2O_3$; *д* – то же при 650°С; *е* –исходный $ZnO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$; *ж* – то же при 250°С; *з* – то же при 850°С; *и* – исходный $2ZnO \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$; *к* – то же при 300°С; *л* – $3ZnO \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$ при 650°С.

Плавление не сопровождается изменением веса и химического состава соли. Метаарсенит цинка при нагревании в окислительной атмосфере разлагается также до ортоарсенита с последующим окислением до ортоарсената цинка (рис. 1,*в* и 2,*б*). При этом в связи с недостатком кислорода во внутренних слоях навески на термограмме отмечается частичное наложение экзотермического эффекта окисления ортоарсенита цинка на эндотермический эффект разложения метаарсенита цинка (рис. 2, *б*).

Ортоарсенит цинка при нагревании на воздухе полностью окисляется до ортоарсената цинка в интервале 540-640°С (рис. 1,*д* и 2, *г*). После выдержки мета- и ортоарсенита цинка, а также ортоарсената цинка, на воздухе при 650°С эти соли, по данным химического и рентгеноструктурного анализа, оказались идентичными (рис. 1, *в, д, л*).

Created by free version of 2PDF
Библиотека / University

Термограммы мета-, пиро- и ортоарсенатов цинка, полученные при нагревании на воздухе, представлены на рисунке 3. Метаарсенат цинка при 180-220°С теряет последнюю кристаллизационную воду, а при 800-830°С разлагается до ортоарсената цинка (рис. 3, *а*), что подтверждается химическим и рентгеноструктурным анализами (рис. 1, *з*). Пироарсенат цинка теряет две последние молекулы кристаллизационной воды при 200-250°С и плавится при 800-815°С без изменения веса и химического состава (рис. 3, *б*). При нагревании навески соли (0,5 *г*) в течение 30 *мин* при 1000°С процент разложения пироарсената цинка до ортоарсената составил 53,0.

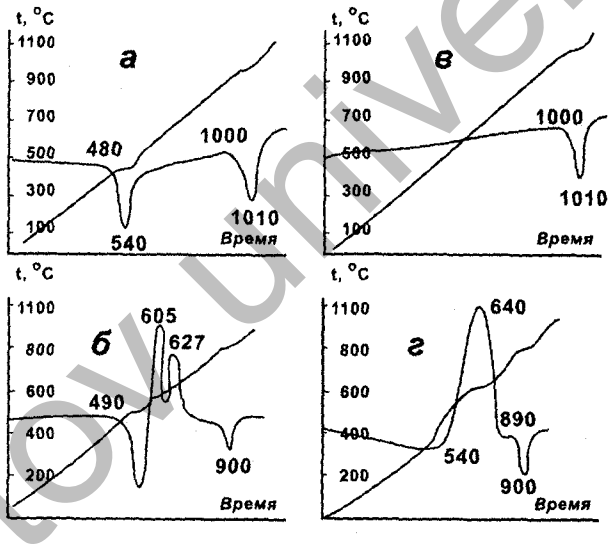


Рис. 2. Термограммы; *а* – метаарсенит цинка в нейтральной атмосфере; *б* – метаарсенат цинка в окислительной атмосфере; *в* – ортоарсенит цинка в нейтральной атмосфере; *г* – ортоарсенит цинка в окислительной атмосфере.

На термограмме ортоарсената цинка (рис. 3, *в*) первый эндотермический эффект соответствует удалению двух последних молекул кристаллизационной воды. Второй экзотермический эффект, наблюдающийся при 510-540°С, не сопровождается изменением химического состава и веса образца.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

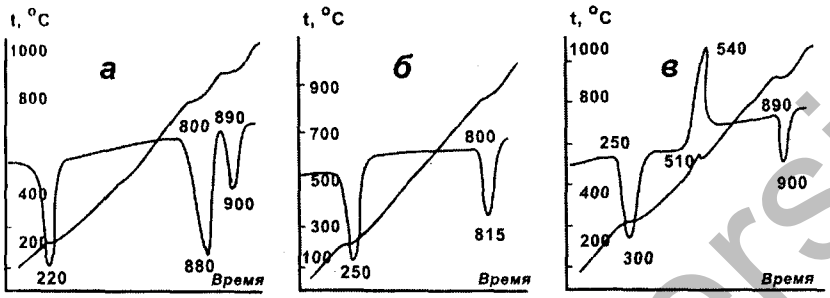


Рис. 3. Термограммы; *а* – метаарсенит; *б* – пироарсенат ; *в* – ортоарсенит цинка.

Этот эффект соответствует необратимому переходу соли из аморфного состояния в кристаллическое. Соль после этого эффекта имеет четкую рентгенограмму (рис. 1, *л*). Третий эндотермический эффект при 890-900°С отвечает плавлению ортоарсената цинка без изменения веса и состава. При нагревании навесок ортоарсената цинка (0,5 *г*) в течение 30 *мин* при температурах 960, 1000 и 1060°С процент разложения соли соответственно составил 1,3; 4,0 и 31,0. Таким образом, в результате проведенной работы нами впервые установлены термографическим путем температуры разложения метаарсенита цинка до ортоарсенита и окисления последнего до ортоарсената цинка. Определены также температуры плавления ортоарсенита, пиро- и ортоарсената цинка. Ортоарсенит цинка является наиболее термически стойким из изученных соединений.

Выводы

1. Термографическим методом в нейтральной атмосфере и на воздухе изучена термическая устойчивость безводных мета- и ортоарсенатов цинка, одноводного метаарсената цинка и двухводных пиро- и ортоарсенатов цинка.

2. Метаарсенит цинка в нейтральной атмосфере к на воздухе разлагается при 480-540°С до ортоарсенита, а метаарсенат цинка разлагается при 800-830°С до ортоарсената цинка.

3. Ортоарсенит цинка при нагревании на воздухе полностью окисляется до ортоарсената цинка при 540-640°С. В нейтральной атмосфере ортоарсенит цинка плавится при 1000-1010°С без изменения веса и состава.

4. Пиро- и ортоарсенат цинка на воздухе плавятся без изменения веса и состава соответственно при 800-815° и 890-900°С.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

ЛИТЕРАТУРА

1. Rushton E. R. The pyrolysis of metallic arsenites. «J. Phys. Chem.», 1932, 36, P. 1772.

2. И.М. Дубровин. Поведение мышьяковых солей свинца и цинка при высоких температурах. «Ж. прикл. хим.», т. IX, 1936, № 1, С. 49.

3. Г. Реми. Курс неорганической химии. Т. 1. М., ИЛ., 963, С. 707.

4. С.Ю. Файнберг. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1953, С. 191.

5. Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматиздат, 1961, С. 546.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

М. МАХМЕТОВ, А. Н. ПОЛУКАРОВ, Е. А. БУКЕТОВ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТВЕРДЫХ ОКИСЛОВ МЫШЬЯКА С ОКИСЬЮ ЦИНКА

Взаимодействие твердой трехокиси мышьяка с окисью цинка изучал И.М. Дубровин [1]. Опыты проводились только в окислительной атмосфере и на смеси одного состава, а контроль за результатами состоял лишь в определении потери веса после выдержки смеси в трубчатой печи при различных температурах и химическом анализе навески после опыта на трех- и пятивалентный мышьяк. Установлено, что при 250°С начинается присоединение трехокиси мышьяка к окиси цинка, а при 400°С оно достигает максимума; пятивалентный мышьяк в продукте отсутствует. Около 500°С происходят одновременно реакция термического распада и окисление кислородом воздуха трехвалентного мышьяка до пятивалентного. В интервале 500-600°С мышьяк полностью окисляется до пятивалентного. С 600°С и выше весь мышьяк в продукте присутствует в виде пятивалентного. Процент присоединения мышьяка к окиси цинка достигает максимума при 700°С и дальше остается постоянным и при 800°С. В работе [2] отмечается, что при нагревании эквимолекулярной смеси окиси цинка и трехокиси мышьяка вначале образуется метаарсенит цинка.

Литературных данных по взаимодействию пятиокиси мышьяка с окисью цинка не обнаружено.

Цель настоящей работы – термографическое изучение взаимодействия твердых трех- и пятиокиси мышьяка с окисью цинка в нейтральной атмосфере и на воздухе.

Экспериментальная часть

Характер химического взаимодействия окислов мышьяка с окисью цинка и фазового состава образующихся продуктов выяснялся с помощью рентгеноструктурного* и химического анализов, а также сопоставлением термограмм смесей с ранее полученными термограммами арсенитов и арсенатов цинка в нейтральной атмосфере и на воздухе [3]. Смеси окиси цинка и окислов мышьяка брались в опре-

---

Рентгеноструктурный анализ выполнен мл. науч. сотрудником Л.П. Стрельченко.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

деленном молярном отношении, перед опытом их тщательно растирали в агатовой ступке 15-20 *мин.*

Кривые нагревания записывались на пирометре Курнакова ФПК-58. Скорость нагрева 8-10 *град/мин.* Навеску (1,0 *г)* помещали в фарфоровый тигель диаметром 16 *мм.* Эталон – окись алюминия, платино-платинородиевые термопары вводили в навеску в фарфоровых чехлах. В опытах со смесью трехокиси мышьяка с окисью цинка нейтральная атмосфера создавалась проходящим над навеской током гелия. Давление и влажность газа соответствовали атмосферному. Рентгеносъемку проводили в аппарате УРС-70 на железном излучении методом порошков.

Взаимодействие трехокиси мышьяка с окисью цинка

На рисунке 1 представлены термограммы смесей трехокиси мышьяка с окисью цинка в нейтральной атмосфере и на воздухе.

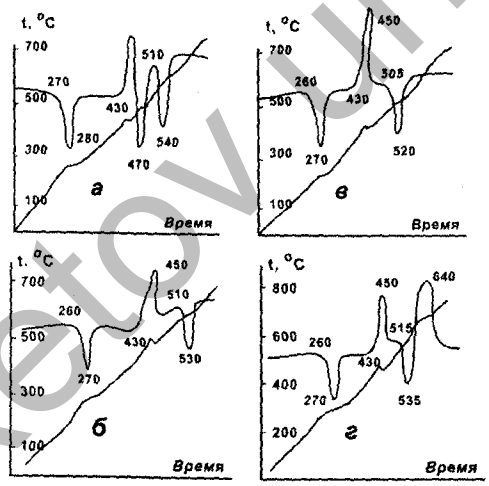


Рис. 1. Термограммы: *а* – смесь $ZnO:As_2O_3$– гелий; *б* – смесь $3ZnO:As_2O_5$ – гелий; *в* – смесь $2ZnO:As_2O_3$ – гелий; *г* – смесь $3ZnO: As_2O_3$ – воздух.

Из сопоставления этих термограмм видно, что три эффекта являются общими независимо от молярного отношения окиси цинка к трехокиси мышьяка и характера атмосферы. Первый эндотермический эффект при 270-280°С соответствует температуре плавления октаэдрической формы трехокиси мышьяка, равной 275°С [4].

Buketov University

Created by free version of 2PDF

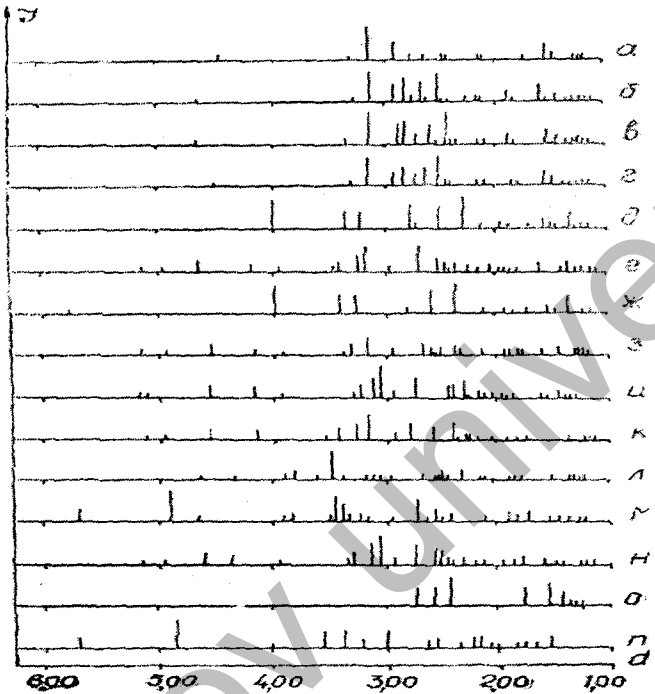


Рис. 2. Штрихдиаграммы: *а* – исходный $ZnO{\cdot}As_2O_3$; *б* – смесь $ZnO{:}As_2O_3$ в атмосфере гелия при 460°С; *в* – смесь $2ZnO{:}As_2O_3$ в атмосфере гелия при 460°С; *г* – смесь 3 $ZnO{:}As_2O_3$ в атмосфере гелия при 460°С; *д* – то же при 650°С в нейтральной атмосфере; *е* – то же при 650°С в окислительной атмосфере; *ж* – исходный $3ZnO{\cdot}As_2O_3$; *з* - исходный $3ZnO{\cdot}As_2O_5{\cdot}2H_2O$ при 620°С; *и* - смесь $2ZnO{:}As_2O_5$ при 820°С; *к* - смесь $3ZnO{:}As_2O_5$ при 820°С; *л* - исходный $ZnO{\cdot}As_2O_5$ при 250°С; *м* – смесь $ZnO{\cdot}As_2O_5$ при 600°С; *н* - смесь $ZnO{\cdot}As_2O_5$ при 820°С; *о* – окись цинка; *п* – пятиокись мышьяка.

Второй экзотермический эффект при 430-460°С на всех термограммах отвечает процессу взаимодействия трехокиси мышьяка с окисью цинка с образованием метаарсенита цинка. Рентгеноструктурный анализ смесей окиси цинка и трехокиси мышьяка после выдержки их при 460°С в нейтральной атмосфере показал наличие в продукте метаарсенита цинка и окиси цинка (рис. 2, б, в, г). Третий эндотермический эффект на термограммах при 480-540°С соответствует процессу раз-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

ложения метаарсенита цинка до ортоарсенита цинка, что согласуется с полученным ранее температурным интервалом разложения метаарсенита цинка и рентгеноструктурным анализом [3]. Эндотермический эффект при 460-470°С, соответствующий процессу кипения трехокиси мышьяка имеется только на термограмме смеси с M = 1:1. По нашему мнению, это связано с тем, что, вследствие образования плотных пленок метаарсенита цинка на частицах окиси цинка, последняя не полностью принимает участие в реакции, что обусловливает наличие избыточной трехокиси мышьяка в смеси с M = 1:1.

Термограммы смесей трехокиси мышьяка и окиси цинка, снятые на воздухе, характеризуются дополнительным экзотермическим эффектом при 540-640°С, адекватным процессу окисления ортоарсенита цинка до ортоарсената, что подтверждается химическим и рентгеноструктурным анализами (рис. 2, *е*).

На основании результатов термографического изучения смесей трехокиси мышьяка и окиси цинка можно заключить, что трехокись мышьяка в твердом и жидком состояниях практически не взаимодействует с окисью цинка. Взаимодействие трехокиси мышьяка с окисью цинка как в нейтральной атмосфере, так и на воздухе протекает с образованием метаарсенита цинка и последующим разложением его до ортоарсенита цинка независимо от соотношения окиси цинка и трехокиси мышьяка в смеси. Ортоарсенит цинка на воздухе окисляется до ортоарсената цинка.

Взаимодействие пятиокиси мышьяка с окисью цинка

Данные по температуре плавления и разложения пятиокиси мышьяка противоречивы. Так, в [4] температура разложения пятиокиси мышьяка указана равной 315°, в [7] – 827°, в [6] – выше 500°С. Плавление пятиокиси мышьяка сопровождается разложением [5].

Нами снята термограмма пятиокиси мышьяка, полученной из трехокиси мышьяка окислением ее избытком перекиси водорода с последующим упариванием досуха и сушкой при 150°С до постоянного веса. Химический анализ показал, что формула состава пятиокиси – $As_2O_5 \cdot H_2O$. Из термограмы видно (рис. 3), что первый эндотермический эффект при 290-310°С соответствует удалению последней молекулы воды.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

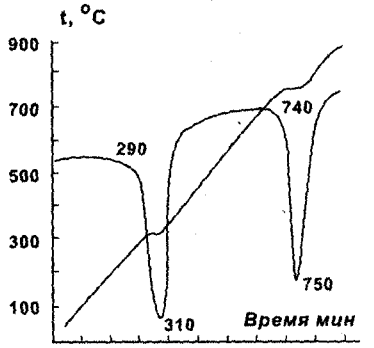


Рис. 3. Термограмма пятиокиси мышьяка

Второй эндотермический эффект при 740-750°С отвечает разложению пятиокиси мышьяка. Нами визуально установлено, что разложение пятиокиси сопровождается ее плавлением

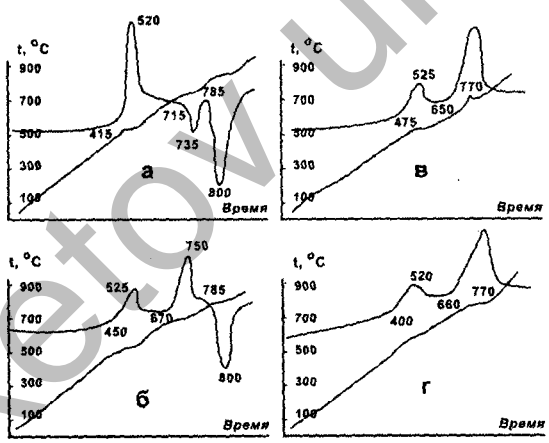


Рис. 2. Термограммы: *а* – смесь $ZnO{\cdot}As_2O_5$ - воздух; *б* – смесь $1{,}5ZnO{\cdot}As_2O_5$ - воздух; *в* – смесь $2ZnO{:}As_2O_5$ - воздух; *г* – смесь $3\ ZnO{:}As_2O_5$ – воздух.

На рисунке 4 представлены термограммы смесей пятиокиси мышьяка с окисью цинка, снятые на воздухе, которые показывают, что характер взаимодействия пятиокиси мышьяка с окисью цинка резко меняется при переходе от смеси с M = 1:1 к смеси M = 3:1. Так, в пер-

Bukетov University

Created by free version of 2PDF

вом случае взаимодействие пятиокиси мышьяка с окисью протекает главным образом в твердой фазе при 520°С с образованием метаарсената цинка, что подтверждается рентгеноструктурным анализом (рис. 2, *м)* и последующей температурой разложения этой соли при 785-800°С до ортоарсената цинка (рис. 2, *и).* Эндотермический эффект при 715-735°С соответствует температуре разложения пятиокиси мышьяка, равной 740-750°С (рис. 3), Наличие этого эффекта, по-видимому, связано с тем, что часть пятиокиси мышьяка в смеси с M = 1:1 остается избыточной в связи с неполным участием в реакции окиси цинка из-за диффузионных затруднений. Реакция в смеси с M = 2-3:1 (рис. 4, *в, г),* в отличие от смеси с M = 1:1, протекает преимущественно в газовой фазе с образованием ортоарсената цинка. Термограмма смеси с M = 1,5:1 (рис. 4, *б)* показывает, что при данном соотношении окислов она протекает одновременно как в твердой фазе с образованием метаарсената цинка, так и в газовой фазе с образованием непосредственно ортоарсената цинка. Таким образом, при температурах выше температуры разложения пятиокиси мышьяка возможно образование ортоарсената цинка по реакции:

$$3ZnO + As_2O_3 + O_2 = 3ZnO \cdot As_2O_5.$$

Выводы

1. Термографическим методом в нейтральной атмосфере и на воздухе изучено взаимодействие твердых окислов мышьяка с окисью цинка.

2. Взаимодействие трехокиси мышьяка с окисью цинка протекает в нейтральной атмосфере и на воздухе при 430-460°С независимо от мольного соотношения окиси цинка и трехокиси мышьяка в смеси с образованием метаарсенита цинка и последующим разложением его до ортоарсенита цинка при 480-540°С. Трехокись мышьяка в твердом и жидком состояниях практически не взаимодействует с окисью цинка.

3. Термографическим методом установлена температура разложения пятиокиси мышьяка, равная 740-750°С. Разложение пятиокиси мышьяка сопровождается плавлением.

4. Характер взаимодействия пятиокиси мышьяка с окисью цинка зависит от соотношения окислов в смеси. При мольном соотношении в смеси окиси цинка и пятиокиси мышьяка, равном 1:1 и менее, взаимодействие протекает преимущественно в твердой фазе с образованием метаарсената цинка и последующим его разложением до ортоарсената цинка. При мольном соотношении 1,5:1 реакция протекает одновременно как в твердой фазе с образованием метаарсената цинка, так и в

Created by free version of 2PDF

Buketov University

газовой фазе с образованием непосредственно ортоарсената цинка, при $M = 2$-3:1 и более – взаимодействие характерно преимущественно для газовой фазы с образованием ортоарсената цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.М. Дубровин. Взаимодействие мышьяковистого ангидрида с окислами тяжелых металлов при высоких температурах. «Ж. прикл. хим.», 1936, т. IX, № 6, С. 1049.

2. G. Tammann. Chemische Reaktionen in pulverformigen Gemengen zweier Kristallarten. «Z. anorg. u. allgem. chemie», 1925, 149, № 1-4, P. 86.

3. А.Н. Полукаров, М. Махметов, Е.А. Букетов. О термической устойчивости арсенитов и арсенатов цинка. Настоящий сборник, С. 71-76.

4. Справочник химика. Т. II. М., Госхимиздат.

5. E.R. Kushton. The pyrolysis of metallic arsenites. «J. Phys. Chem.», 1932, 36, № 6, P. 1772.

6. Техническая энциклопедия. Т. 14. М., 1941, С. 12.

7. Термодинамические свойства неорганических веществ, М., Атомиздат, 1965, С. 118.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

М. МАХМЕТОВ, А. Н. ПОЛУКАРОВ, Е. А. БУКЕТОВ

ИЗУЧЕНИЕ УПРУГОСТИ ДИССОЦИАЦИИМЕТААРСЕНИТА ЦИНКА

Ранее нами [1] установлено, что при адсорбции трехокиси мышьяка окисью цинка метаарсенит цинка является первым продуктом взаимодействия. Термодинамические свойства этой соли в настоящее время совершенно не изучены.

Для измерения давления насыщенных паров метаарсенита цинка нами выбран простой и достаточно точный метод определения по температуре конденсации («точки росы»), который использован в работах [2, 3] при нахождении упругости диссоциации селенита цинка и меди.

Термографическое исследование показало, что метаарсенит цинка начинает разлагаться при 480°С, при 540°С интенсивно выделяется трехокись мышьяка и заканчивается разложение при 590°С [4]. Химическим и рентгеноструктурным методами анализа установлено, что метаарсенит цинка разлагается по реакции [4]:

$$3(ZnO\cdot As_2O_3)_{тв} \leftrightarrow 3ZnO\cdot As_2O_{3\,тв} + 2As_2O_{3\,газ}$$

Метаарсенит цинка при нагревании в запаянной ампуле разлагается с выделением паров трехокиси мышьяка до установления равновесия, соответствующего упругости диссоциации соединения при данной температуре. Вследствие очень малой упругости пара ортоарсенита цинка в интервале 415-605°С упругость диссоциации метаарсенита цинка можно принять равной упругости пара трехокиси мышьяка.

Зависимости давления пара трехокиси мышьяка от температуры для метаарсенита цинка изучались на установке, изображенной на рисунке 1. Предварительно обезвоженный при 250°С метаарсенит цинка (2 *г*) помещали в ампулу из термостойкого стекла (длина 300*мм*, диаметр 20*мм*, толщина 2 *мм*). Расширенную часть ампулы с веществом устанавливали в высокотемпературную печь, другую ее часть (длинную) – в трубку из молибденового стекла диаметром 35 *мм* с наружной обмоткой для нагревания. Обе части ампулы нагревали одновременно. Более высокая температура поддерживалась там, где находился безводный метаарсенит цинка. После установления равновесия температуру в длинной части ампулы снижали до момента появления на стенках жидких капелек или кристаллов трехокиси мышьяка. Затем снова включали низкотемпературную печь до тех пор, пока кристаллы трехокиси мышьяка не исчезали, и после 25-30-минутной выдержки для достижения равновесия опыт повторяли. Из многократных повторных данных брали среднее значение.

Bukeev University

Created by free version of 2PDF

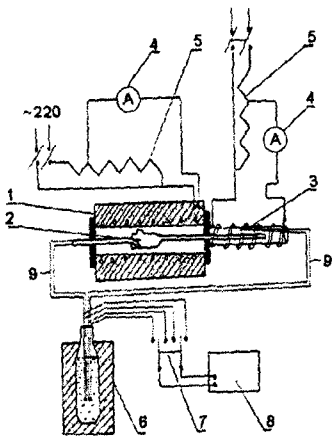


Рис.1. Схема установки для определения упругости диссоциации по «точке росы»: *1* – высокотемпературная печь; *2* – ампула; *3* – низкотемпе- ратурная печь; *4* – амперметры; *5* – регуляторы нап- ряжения; *6* – сосуд Дьюара; *7* – переключатель для термопар; *8* – потенциометр КП-59; 9 – термопары.

Температура соли и «точки росы» контролировали хромель-алюмелевыми термопарами при помощи потенциометра КП-59 с точностью до ±2°. По температуре «точки росы» находилась соответствующая ей упругость насыщенного пара трехокиси мышьяка. Опыты по определению упругости диссоциации проводили в интервале 415-605°С. Для установления упругости диссоциации метаарсенита цинка использовались данные упругости пара трехокиси мышьяка, полученные в работе [5]:

$$\lg P = -4880/T + 10{,}16 \quad (298\text{-}586\,^{\circ}\mathrm{K}), \qquad (1)$$

$$\lg P = -3130/T + 7{,}16 \quad (T_{пл} - T_{кип}). \qquad (2)$$

Результаты измерения давления диссоциации метаарсенита цинка приведены в таблице.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Давление пара As_2O_3 над $ZnO \cdot As_2O_3$, *мм. рт. ст.*

Температура, °С		lg *P*	P*	(1/T)· 10^4
$ZnO \cdot As_2O_3$	«точки росы»			
415	256	0,94	8,32	14,53
425	263	1,06	11,48	14,33
434	272	1,21	16,22	14,14
448	285	1,41	25,70	13,87
462	294	1,55	35,48	13,60
473	305	1,71	51,29	13,40
485	313	1,82	66,07	13,20
499	331	1,98	95,50	12,95
513	346	2,10	125,90	12,72
534	366	2,26	182,00	12,39
554	391	2,45	281,80	12,10
573	421	2,65	446,70	11,82
593	445	2,80	631,00	11,55
605	465	2,92	831,80	11,39

*Величины давления при 415-473°С рассчитывались по уравнению (1), а при 485-605°С – по (2)

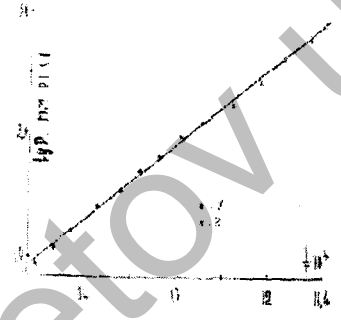


Рис. 2. Зависимость логарифма упругости пара трехокиси мышьяка над метаарсенитом цинка от обратной температуры: *1 – по уравнению (1)*; *2* – по уравнению (1)

На рисунке 2 экспериментальные данные представлены в форме зависимости $lgPAs_2O_3 = f(1/T)$. Они удовлетворительно описываются уравнением прямой линии. Математическая обработка экспериментальных данных по методу наименьших квадратов [6] дает уравнение температурной зависимости упругости диссоциации метаарсенита цинка: $lgP = 6230/T+10,02$. (3)

По уравнению зависимости $lgP = f(1/T)$ для метаарсенита цинка вычислена температура полного разложения (599°С, $P_{атм}$), а также найдены теплота диссоциации и изменение энтропии при разложении, равные, соответственно, $\Delta H_T^\circ = -28380$ *ккал/молъ* и $\Delta S_T^\circ = 32,67$ *э. е.*

Buketov university
Created by free version of 2PDF

Выводы

1. Методом «точки росы» изучены упругость диссоциации метаарсенита цинка в интервале 415-605°С.

2. Дано уравнение зависимости логарифма упругости диссоциации метаарсенита цинка от обратной температуры. По экспериментальным данным рассчитана температура полного разложения метаарсенита цинка при атмосферном давлении, а также найдены теплота диссоциации и изменение энтропии при разложении.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Махметов, А.Н. Полукаров, Е.А. Букетов. Термографическое изучение взаимодействия твердых окислов мышьяка с окисью цинка. Настоящий сборник, С. 77-83.

2. С.С. Бакеева, Е.А. Букетов, М.И. Бакеев. Об упругости диссоциации селенита цинка. Труды Ин-та металлургии и обогащ. АН КазССР, вып. 11, 1964, С. 163.

3. Е.А. Букетов, С.С. Бакеева, М.И. Бакеев., А.С. Пашинкин. О давлении диссоциации селенита меди. «Изв. АН КазССР, серия хим.», вып. 3, 1965, С. 40.

4. А.Н. Полукаров, М. Махметов, Е.А. Букетов. О термической устойчивости арсенитов и арсенатов цинка. Настоящий сборник, С. 71-76.

В.В. Налимов. Применение математической статистики при анализе веществ. М., Физматиздат, 1960, С. 64.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

С. С. БАКЕЕВА, Р. А. МУЛДАГАЛИЕВА,
Е. А. БУКЕТОВ, А. С. ПАШИНКИН

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СРЕДНЕГО СЕЛЕНИТА ЖЕЛЕЗА

Селениты железа и никеля являются одним из продуктов окислительного обжига медеэлектролитных шламов, поэтому знание их термической устойчивости необходимо для проведения технологического процесса извлечения селена, а также для систематизации свойств селенита. Некоторые сведения о термической устойчивости имеются для селенитов никеля и кобальта [1-3], для селенита железа данные отсутствуют. В связи с этим нами изучена термическая устойчивость селенита железа методом термографического, химического и рентгенофазового анализов.

Экспериментальная часть

Средний селенит железа получен сливанием растворов сульфата железа марки «ч.д.а.» и селенита натрия при 50-60°С и постоянном перемешивании. Для предотвращения гидролиза сульфата железа создавали слабосернокислую среду (pH≈2). Осадок желтоватого цвета оставляли на несколько суток в маточном растворе, затем его отфильтровывали и быстро промывали холодной дистиллированной водой. Препарат сушили в эксикаторе до постоянного веса. Химический анализ полученного кристаллического продукта соответствовал составу $Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Железо анализировали объемным бихроматным методом [4], селен весовым [4], количество воды определяли по потере веса при нагревании (150°С). Результаты анализа представлены в таблице.

Под микроскопом видны четко ограниченные сферолиты правильной округлой формы.

$$N_g = 1{,}792 \pm 0{,}005,$$
$$N_p = 1{,}785 \pm 0{,}005.$$

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий рентгенограмм среднего селенита железа изображены на рисунке 2.

Изучение термической устойчивости среднего селенита железа

Термическую устойчивость селенита железа исследовали методом

Buketov University
Created by free version of 2PDF

дифференциального термического анализа при нагревании образцов на воздухе. Кривые нагревания записывали на пирометре Курнакова ФРУ-64. Температуру измеряли Pt-Pt/Rh термопарой с точностью ±5°. Скорость подъема температуры составляла 8-10 *град/мин.* В качестве эталона применяли свежепрокаленную окись алюминия. Навеска вещества составляла 0,3 *г.* На рисунке 1 показаны кривые нагревания селенита железа. Эффект при 200°С±5° характеризует обезвоживание пентагидрата селенита железа с образованием рентгеноаморфного продукта. Химический анализ (табл.) подтверждает состав безводного селенита железа.

Экзотермический эффект при 478°С±5° связан с переходом рентгеноаморфного продукта в кристаллическое состояние. Аналогичное явление наблюдалось при изучении термической устойчивости селенита меди [5], кобальта и никеля [2, 3] и других солей [2]. Состав продукта, полученного после экзотермического эффекта, по данным химического анализа, не меняется.

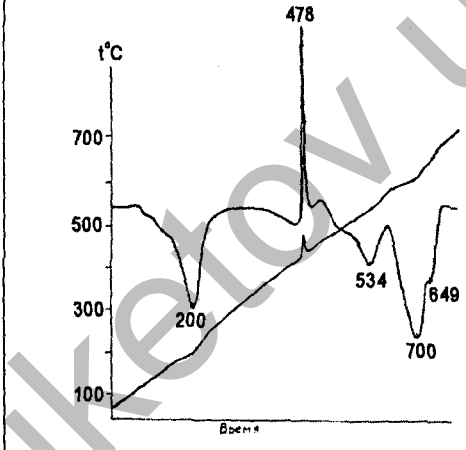


Рис. 1. Термограмма $Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$

Эффект при 534°С±5° соответствует разложению среднего селенита железа с выделением двуокиси селена и образованием оксисоли. Для выяснения ее состава эвакуированную кварцевую ампулу с безводным селенитом железа помещали в двухтемпературную печь. В высокотемпературной части для замедления процесса разложения поддерживали температуру 500-550°С, в низкотемпературной 350°С.

После 3ч выдержки ампулу быстро закаляли. Химическим анализом установлен состав закаленного продукта, что соответствует формуле $Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2$. Объем ампулы и величина навески обеспечивали возможность практически полного протекания реакции согласно уравнению:

$$Fe_2(SeO_3)_{3\ тв} \rightarrow Fe_2O_3 \cdot 2SeO_{2\ тв} + SeO_{2\ газ}.$$

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Данные химического анализа исходного селенита железа и продуктов его разложения

Исходный селенит железа и продукты его разложения	T разложения, °C	Содержание селенита, %		Содержание железа, %	
		найдено	рассчитано	найдено	рассчитано
$Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$*	-	40,60; 40,47	40,66	19,15; 19,12	19,17
$Fe_2(SeO_3)_3$ аморф.	200	48,0; 48,30	48,08	22,69; 22,60	22,67
$Fe_2(SeO_3)_3$ крист.	478	48,1; 47,90	48,08	22,69; 22,70	22,67
$Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2$	534	41,1; 41,00	41,37	29,0; 29,00	29,26
$Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2 + 4\ Fe_2O_3 \cdot SeO_2$	608	39,0; 38,90	40,92	47,2; 47,00	49,31
$4Fe_2O_3 \cdot SeO_2$	636	9,52; 9,49	10,53	62,85; 62,80	59,58
Fe_2O_3	670	-	-	69,90; 69,90	69,94

* Содержание H_2O, %: рассчитано – 15,44, найдено – 15,40; 15,25

Таким образом, при 534°C разлагается средняя соль с образованием оксисоли (I) состава $Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2$. При 608°C оксисоль $Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2$ разлагается с образованием оксисоли (II) другого состава:

$$4[Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2]_{тв} \rightarrow 4Fe_2O_3 \cdot SeO_{2тв} + 7SeO_{2газ}.$$

На рентгенограмме образца, отожженного при 608°C (рис. 2), четко видны линии обеих оксисоединений (I, II). Линии нового оксисоединения (II) нами обнаружены и на рентгенограмме продукта, полученного нагреванием оксисоединения (I) в течение 3 ч в двухтемпературной печи при 636°C.

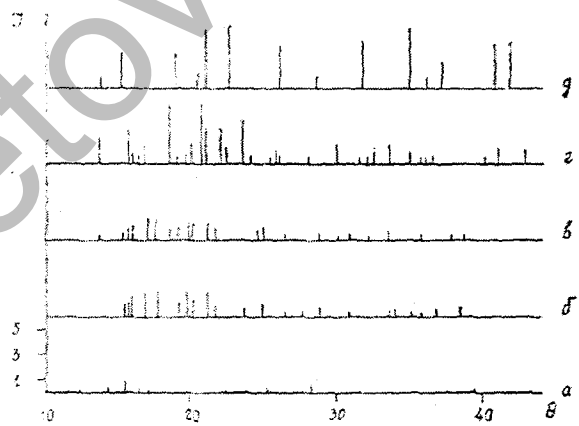


Рис. 2. Штрихрентгенограммы: *а* - $Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$; *б* - $Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2$ при 550°C; *в* - $Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2$ при 608°C; *г* - $4Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2$ при 636°C; *д* - Fe_2O_3.

Состав нового продукта соответствует формуле $4Fe_2O_3 \cdot SeO_2$.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Эндотермический эффект при 649°С отвечает полному разложению оксиселенита 4:1 на окись железа и пары двуокиси селена:

$$4Fe_2O_3 \cdot SeO_{2\ тв} \rightarrow 4Fe_2O_{3\ тв} + SeO_{2\ газ}.$$

Это доказано рентгенографическим и химическим анализами продуктов разложения, нагретых до 670°С (табл., рис. 2).

Таким образом, полное разложение безводного селенита железа происходит при 649°С ±5°.

Выводы

1. Дегидратация пентагидрата селенита железа происходит при температуре 200°С ±5°.

2. Образовавшийся безводный аморфный селенит железа переходит в кристаллическую форму со значительным выделением тепла при температуре 478°С ±5°.

3. Разложение среднего безводного селенита железа происходит по следующей схеме:

$$Fe_2(SeO_3)_3 \xrightarrow{534°C} Fe_2O_3 \cdot 2SeO_2 \xrightarrow{608°C} 4Fe_2O_3 \cdot SeO_2 \xrightarrow{649°C} Fe_2O_3.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Rocchiccioli.— «Ann. Chem.», т. 5, 1960, № 9-10.

2. Н.М. Селиванова. Автореф. докт. диссертации. М., Моск. хим.-технол. институт им. Д. И. Менделеева, 1962.

3. Р.А. Мулдагалиева, А.С. Пашинкин, Е.А. Букетов, С.С. Бакеева. О термической устойчивости селенитов никеля, кобальта, магния. Труды Химико-металлург. института АН КазССР, т. 9, 1969.

4. В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому синтезу. М.,1960, С. 355, С. 403.

5. А.И. Майер, К.К. Самплавская, Н.М. Селиванова. О термическом разложении селенитов меди. «Ж. прикл. хим.», т. 36, вып. 8, 1963, С. 1659.

Created by free version of 2PDF

Belarusian State University

Н. Н. ПОПРУКАЙЛО, В. П. МАЛЫШЕВ,
Г. Л. АХМЕТОВА, Е. А. БУКЕТОВ

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБЖИГЕ АЛУНИТОВ

Термическому поведению природного алунита $(K,Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ уделяется большое внимание в связи с тем, что в технологии переработки алунитовой руды обжиг ее при 500-550°С является головной операцией. По Г.В. Лабутину [1], при этом протекает реакция:

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O = K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2O_3 + 6H_2O. \quad (1)$$

Если температура обжига превысит 600°С, начнут разлагаться и квасцы:

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 = K_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_3. \quad (2)$$

Этот сравнительно простой способ десульфуризации не применяют потому, что с повышением температуры аморфный глинозем переходит в кристаллический, нерастворимый при стандартном выщелачивании (в 10%-ном щелочном растворе). Чтобы избежать пассивации глинозема, проводят восстановительный обжиг алунитового огарка при таких же температурах (500-550°С) и той же длительности процесса. При первичном обжиге, согласно реакциям (1) и (2), выделяется свободного глинозема в два раза больше, а фактически пассивируется в пять раз меньше, чем при вторичном. Более того, замечено, что при первичном обжиге степень пассивации очень мало зависит от длительности процесса [2], при вторичном же обжиге пассивация глинозема растет пропорционально степени восстановления, зависящей от продолжительности операции.

А.И. Цветков и Е.П. Вальяшихина высказали предположение, что при дегидратации глинозем остается в связанном виде в составе безводного алунита и пассивируется лишь в той степени, в какой происходит полное разложение алунита вследствие частичной десульфуризации [3]. Однако по такой, схеме не допускается образование квасцов, а это противоречит имеющимся данным. Дело в том, что алуниты долгое время служили сырьем для производства квасцов. Правда, выход квасцов от стехиометрического их содержания в минерале алуните редко достигал половины при любых условиях обжига. Это обстоятельство также противоречит схеме разложения по реакции (1), по которой выход квасцов может достигать 100%. Г. В. Лабутин объясняет это обратным связыванием аморфного глинозема с квасцами в основную соль

Created by free version of 2PDF
Buketov University

при обработке огарка горячей водой, употребляемой для извлечения квасцов. Но оказывается, что при выщелачивании огарка холодной водой, когда гидролиз квасцов и взаимодействие их с глиноземом исключаются, выход квасцов также невысок. Ю.К. Делимарский и В.С. Бызго [4] показали, что из 1 *т* сырой породы, содержащей 26,35% Al_2O_3 и 26,7% SO_3, можно получить 325 *кг* водных квасцов, т.е. выход их составляет 43,5% от стехиометрического содержания в алуните. Высказанное Г.В. Лабутиным предположение, по-видимому, не раскрывает истинных причин низкого выхода квасцов из алунита.

Чтобы устранить имеющиеся противоречия, предложена [5] гипотеза о разложении алунита на нормальные и основные квасцы по реакции:

$$2[K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O] = K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al_2O_3 + 12H_2O. \quad (3)$$

Основные квасцы в воде нерастворимы, но растворимы в щелочном растворе, что объясняет малый выход нормальных квасцов и высокое извлечение глинозема из огарка при стандартном выщелачивании. Термографические исследования процесса восстановления алунитов в токе газа-восстановителя показали [5], что в этих условиях возможно разложение основных квасцов с сохранением глинозема в связанном виде:

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al_2O_3 = K_2SO_4 \cdot 4Al_2O_3 + Al_2O_3 + 3SO_3. \quad (4)$$

Основание к такому предположению давал экзоэффект при 700°С на термограммах восстановления, так как при этой температуре десульфуризация была уже закончена, а пассивация составляла всего 30-35%. По-видимому, здесь шла реакция:

$$K_2SO_4 \cdot 4Al_2O_3 = K_2SO_4 + 4Al_2O_3, \quad (5)$$

сопровождающаяся быстрой кристаллизацией продуктов. Вполне возможно, что в условиях первичного обжига при повышенных температурах происходит одностадиальное разложение основных квасцов:

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al_2O_3 = K_2SO_4 + 5Al_2O_3 + 3SO_3. \quad (6)$$

И поскольку при обжиге алунита всегда в той или иной степени идет десульфуризация минерала, представляет интерес рассмотрение особенностей этого процесса, в частности, определение последовательности разложения нормальных и основных квасцов. Сопоставим возможные схемы разложения алунита с частичной десульфуризацией:

I. $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O = K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2O_3 + 6H_2O,$

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 = K_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_3.$

II. $2[K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O] = K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al_2O_3 + 12H_2O;$

Created by free version of 2PDF

Buketov University

а) $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 = K_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_3$,

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al_2O_3$ не разлагается;

б) $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al_2O_3 = K_2SO_4 \cdot 4Al_2O_3 + Al_2O_3 + 3SO_3$,

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ не разлагается;

в) $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al_2O_3 = K_2SO_4 + 5Al_2O_3 + 3SO_3$,

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ не разлагается;

г) в равной степени:

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 = K_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_3$,

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al_2O_3 = K_2SO_4 \cdot 4Al_2O_3 + Al_2O_3 + 3SO_3$;

д) в равной степени:

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 = K_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_3$,

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al_2O_3 = K_2SO_4 + 5Al_2O_3 + 3SO_3$.

Различие этих схем можно выявить следующим образом. Если огарок выщелачивать 3*ч* водой, нагретой во избежание гидролиза квасцов не более, чем до 80°С [4], то в раствор перейдут нормальные квасцы и сульфат калия. Раствор анализируется на SO_3 и глинозем, и по этим данным узнается распределение SO_3 между квасцами и сульфатом калия в растворе. Зная содержание SO_3 в исходном алуните и в огарке, а также потерю веса при обжиге, нетрудно рассчитать согласно стехиометрии теоретическое распределение SO_3 между нормальными квасцами и сульфатом калия по каждой из схем и эти данные сопоставить с найденными по анализу раствора. Расчеты по стехиометрии будут иметь смысл лишь при условии, если в огарке не останется исходного алунита. С другой стороны, степень восстановления огарка (так называют процент удаления SO_3, не связанного с сульфатом калия) должна быть достаточно заметной, но не превышать 50%, чтобы полнее выявить различия в схемах и сохранить возможность автономной реализации каждой схемы. Всем этим условиям отвечает обжиг алунита при 650°С в течение 1 часа.

Результаты расчетов по схемам и опытные данные приведены в таблице 1. В опыте использован исходный алунит, содержащий 20,7% SO_3.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Таблица 1

Распределение SO_3 по твердым продуктам обжига алунита
(степень восстановления 19,1%)

Схема разложения	Распределение SO_3, % от исходного		
	В нормальных квасцах	В сульфате калия	Суммарно
I	16,746	0,989	17,735
II а	6,396	0,989	7,385
II б	10,35	нет	10,35
II в	10,35	0,989	11,339
II г	8,373	0,495	8,868
II д	8,373	0,989	9,362
переход в раствор при выщелачивании содой	11,73	1,07	12,9

Из данных таблицы следует, что экспериментальные результаты менее всего согласуются с расчетными по схеме диссоциации. Из возможных вариантов схемы диспропорционирования практическое совпадение расчетных и экспериментальных данных получается по схеме *II в*, по которой основные квасцы начинают разлагаться раньше нормальных и диссоциация идет до конечных продуктов: сульфата калия, глинозема и серного ангидрида. Конечно, можно предположить, что диспропорционирование идет по схеме II *б* и четырех- глиноземный сульфат калия при 650°С сразу же распадается на сульфат калия и глинозем, но это требует особых доказательств.

Таблица 2

Содержание свободного и пассивного глинозема в огарке

Схема разложения	Содержание глинозема, % от исходного	
	свободного	пассивного
I	14,79	11,2
II а	1,29	0,98
II б	1,29	0,98
II в	6,44	4,88
II г	1,29	0,98
II д	3,86	2,92
Фактическое содержание глинозема	не определяется	4,67

Из полученных данных бесспорно вытекает следующее: алунит разлагается по схеме диспропорционирования и основные квасцы разрушаются несколько раньше нормальных Последним обстоятельством объясняется и тот факт, что в продуктах обжига при высоких темпера-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

турах всегда четко идентифицируются квасцы и что основную соль заметить труднее, тем более что эталонные характеристики ее отсутствуют.

Подобные же расчеты для возможных вариантов разложения алунитов с частичной десульфуризацией можно произвести и по глинозему. В качестве экспериментальной величины наиболее удобно использовать массу пассивного глинозема, образующегося при обжиге, которую легко найти по разности содержания алунитового глинозема в исходном материале и в огарке с учетом потери веса. Для сравнения этой величины с расчетными данными необходимо сначала найти выход свободного глинозема по каждой из схем. Это можно сделать, зная степень восстановления огарка и содержание алунитового глинозема в исходном материале. Чтобы определить далее массу пассивного глинозема, который образуется из найденного количества свободной окиси алюминия по различным схемам, нужно знать степень пассивации, характерную для избранной температуры обжига. Эта эталонная степень пассивации определена нами экспериментально путем обжига гидраргиллита при 650°С в течение часа. Она оказалась равной 75,8%. Результаты расчетов для огарка, полученного в предыдущем опыте, показаны в таблице 2. Исходная алунитовая руда содержала 20,25% алунитового глинозема.

Как следует из этих данных, схема разложения II *в* получает еще одно достаточно четкое подтверждение. И хотя само доказательство из-за использования эталона пассивации по гидраргиллиту носит косвенный характер, вряд ли оспоримо утверждение, что при равной продолжительности процесса обжига степень пассивации глинозема зависит только от температуры и не зависит от массы свободного глинозема. Скорее всего, соответствие данных баланса по глинозему и по SO_3 подтверждает закономерность сделанных допущений.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы принципиального порядка.

Согласно химизму разложения алунита, по Г.В. Лабутину, допускается, что основная соль сульфатов калия и алюминия, каковой и является алунит, при нагревании диссоциирует на нормальную (квасцы) и две молекулы основания. Между тем кислотная часть молекулы алунита (серный ангидрид) является летучей и ее парциальным давлением должны определяться термодинамика и кинетика процесса разложения алунита. Именно поэтому средние соли типа сульфатов, сульфитов, селенатов, селенитов, арсенатов, арсенитов и т. п. при нагревании переходят в основные. Разнообразие в эту единую закономерность вносят лишь процессы диспропорционирования по заряду, например, разложение селенита натрия на селенид и селенат. Полученные нами данные

Created by free version of 2PDF

Buketov University

свидетельствуют о том, что возможно диспропорционирование и по основности, когда менее основная соль образуется одновременно с более основной. В этом и состоит принципиальное отличие схемы диспропорционирования алунита от схемы частичной диссоциации его до глинозема и квасцов.

Выводы

1. Баланс операции обжига алунита по серному ангидриду свидетельствует о том, что после диспропорционирования алунита в первую очередь разлагается основная соль, причем разложение идет до сульфатов щелочных металлов, глинозема и серного ангидрида.

2. Баланс операции обжига алунита по глинозему подтверждает точно такую же последовательность и характер разложения основной и нормальной соли, какие установлены балансом по серному ангидриду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.В. Лабутин. Алуниты. М., «Металлургия», 1965.
2. Ф.П. Верещагин, Г.В. Лабутин, В.Д. Пономарев, Л.Б. Иванова. Изучение процесса обжига алунита. Труды ВАМИ, Л., 1962, № 49, С. 22-30.
3. А.И. Цветков, Е.П. Вальяшихина. Термоаналитическая характеристика минералов группы алунита. «Докл. АН СССР», 1953, 89, № 6, С. 1079.
4. Ю.К. Делимарский, В.С. Бызго. Получение квасцов из алу- нитов Акташа по бескислотному методу. «Ж. прикл. хим.», 1945, 18, № 6, С. 342-352.
5. Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Е.А. Букетов, Д.Н. Абишев. К теоретическим основам обжига и восстановления алунитов. «Вестн. АН КазССР», 1969, № 1, С. 36-40.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Н. Н. ПОПРУКАЙЛО, В. П. МАЛЫШЕВ, Г. Л. АХМЕТОВА,
Е. А. БУКЕТОВ

О ПРИРОДЕ ЭФФЕКТОВ НА ТЕРМОГРАММАХ АЛУНИТА

Согласно химизму диспропорционирования алунита на нормальные и основные квасцы получается два продукта, подверженных десульфуризации в интервале 600-800°С [1-3]. В этом существенное отличие названной схемы термического разложения алунита от любых других представлений о химизме этого процесса, в частности, и от диссоциации алунита на нормальные квасцы и глинозем. В связи с этим необходимо уточнить природу эффектов на термограмме алунита.

Опыты проводятся по следующей методике. Из исходной пробы алунита с известным содержанием SO_3 на съемку термограммы отбирается навеска в 1,5 *г*. В огарках, полученных обжигом исходного алунита в муфеле при 650 и 700°С в течение часа, фиксируется потеря веса и определяется содержание SO_3. Для съемки термограммы выбираются пробы огарков, соответствующие 1,5 *г* исходного алунита с учетом потери веса при обжиге. Далее огарки выщелачивают водой. Пробы высушенных кеков, предназначенные для термографирования, также соответствуют 1,5 *г* исходного алунита с учетом потери веса при обжиге и выщелачивании.

Термограммы снимали на пирометре ФПК-59. Эталоном служила окись алюминия. Величина сопротивлений при съемках всех термограмм сохранялась постоянной. Неизменными были также и прочие условия съемки. Дифференциальные кривые исходного алунита, огарков и кеков приведены на рисунках 1-3. Площади эффектов определяли по методике Л.Г. Берга [4]. На термограмме исходного алунита цифрами *1,2,3* обозначены, соответственно, эффект дегидратации, экзоэффект при 700-730°С и эффект десульфуризации алунита. Подобные же обозначения этих эффектов сохранены для огарков и кеков, чтобы отличить их от некоторых дополнительных эффектов.

Основной задачей является сопоставление химизма термического разложения алунита по схеме диссоциации:

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O = K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2O_3 + 6H_2O,$$

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 = K_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_3,$$

а также путем диспропорционирования:

Buketov University
Created by free version of 2PDF

$$2[K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O] = K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al_2O_3 + 12H_2O,$$

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al_2O_3 = K_2SO_4 + 5Al_2O_3 + 3SO_3,$$

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 = K_2SO_4 + 5Al_2O_3 + 3SO_3.$$

По схеме диссоциации процесс десульфуризации алунита при 780-800°С заключается в разрушении «сульфатного алюминия» нормальных квасцов. Поэтому в данном случае степень восстановления огарка должна быть прямо пропорциональна убыли эффекта десульфуризации огарка. Приняв за эталон полного восстановления площадь эффекта десульфуризации исходного алунита ($F_{исх}$), можно выразить степень восстановления огарка формулой:

$$\frac{F_{исх} - F_{огарка}}{F_{исх}} \cdot 100\ \% \cdot$$

По схеме диспропорционирования в огарке имеются две фазы, содержащие «сульфатный алюминий», – нормальные и основные квасцы. Одна и та же весовая часть «сульфатного алюминия» при разложении этих солей дает разные тепловые эффекты. В связи с тем, что эти соли разлагаются последовательно [3] – нормальная вслед за основной, – аддитивность формирования площади эффекта нарушается и приведенная выше формула для расчета степени восстановления огарка оказывается непригодной.

Общую степень восстановления огарка можно оценить, зная степени индивидуального разложения каждой соли. Для этого требуются эталоны полного разложения нормальных и основных квасцов. Эти эталоны получены следующим путем. По данным химического анализа, степень восстановления огарка при 650°С составляет 19,1%. Следовательно, в нем полностью сохранились нормальные квасцы, которые при водном выщелачивании отмываются. Вычитая из площади эффекта десульфуризации огарка соответствующую площадь на термограмме кека, получим величину площади, характеризующую эффект полного разложения нормальных квасцов. По данным рисунка 2 находим:

$$Э_{норм.\ квасцов} = 882 - 604 = 278\ мм^2.$$

На термограмме исходного алунита (рис. 1) эффект десульфуризации есть сумма эффектов полной десульфуризации нормальных и основных квасцов. Исходя из этого, площадь эффекта

Created by free version of 2PDF

Buketov University

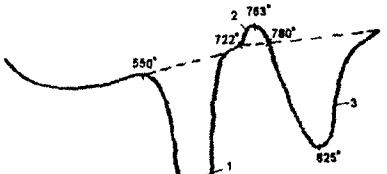


Рис. 1. Термограмма сырого алунита.
Навеска 1,5 *г*. Площади эффектов, *мм*^{2}: *1* – 1304; 2 – 59; *3* – 1141.

полного разложения основных квасцов определяется по разности:

$$Э\text{осн. квасцов} = 1141 - 278 = 863\ мм^2.$$

Найденная величина более чем втрое превосходит относящуюся к нормальным квасцам. Дальнейшие расчеты ведутся по обычным балансовым формулам:

а) степень разрушения основных квасцов равна, %:

$$\frac{Э_{осн.\,квасцов} - F_{кека}}{Э_{осн.\,квасцов}} \cdot 100\ ;$$

б) степень разрушения нормальных квасцов равна, %:

$$\frac{Э_{норм.квасцов} - (F_{ог.} - F_{кека})}{Э_{норм.квасцов}} \cdot 100;$$

в) суммарная степень десульфуризации «сульфатного алюминия» равна сумме половинных степеней разрушения основных и нормальных квасцов.

Сопоставление данных химического анализа и площадей эффектов десульфуризации исходного алунита, огарков и кеков по схеме диссоциации и путем диспропорционирования

Температура обжига, °С	По схеме диссоциации		По схеме диспропорционирования				Суммарная степень десульфуризации «сульфатного алюминия», %	
	Степень восстановления «сульфатного алюминия», %		Степень разрушения основных квасцов, %		Степень разрушения нормальных квасцов, %			
	По данным химанализа	По площадям эффектов	По данным химанализа	По площадям эффектов	По данным химанализа	По площадям эффектов	По данным химанализа	По площадям эффектов
650	16,90	22,2	33,8	30,0	0,0	0,0	16,9	15,0
700	51,75	75,8	100,0	97,6	7,92	7,92	51,75	52,76

Buketov University

Created by free version of 2PDF

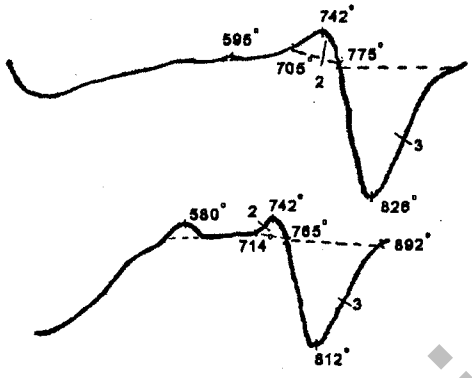


Рис. 2. Термограммы огарка после обжига при 650°С (верхняя кривая) и кека от водного выщелачивания огарка. Навески огарка 1,354 *г*, кека – 1,264 *г*. Площади для огарка, *мм*^{2}: *1* – нет; *2* – 84; *3* – 882; для кека: *1* – нет; *2* – 31; *3* – 604.

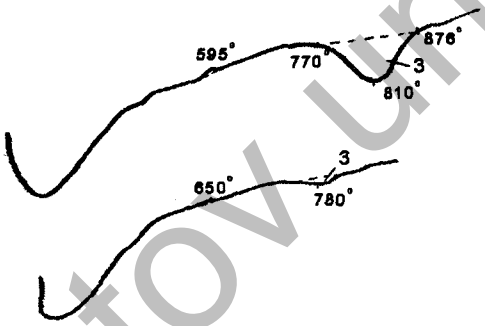


Рис. 3. Термограммы огарка после обжига при 700°С (верхняя кривая) и кека от водного выщелачивания огарка 1,255 *г*. Навеска кека – 1,011 *г*. Площади для огарка, *мм*^{2}: *1* – нет; *3* – 276; для кека: *1* – нет; *2* – нет; *3* – 20.

Результаты расчетов по обеим схемам приведены в таблице, из которой видно, что простое сопоставление площадей эффектов десульфуризации огарка и исходного алунита не отражает степени восстановления огарка, фиксируемой химическим анализом. Это указывает на то, что в огарке находится более одного продукта, содержащего «сульфатный алюминий», причем эти продукты разлагаются не одновременно, в первую очередь разрушающийся продукт имеет наибольший тепловой эффект десульфуризации. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о неточности схемы термического разложения алунита путем диссоциации. При сравнении данных химического и термографического анализов по схеме диспропорционирования обнаруживается их вполне удовлетворительная сходимость. Необходимо пояснить, что в тех случаях, когда общая степень восстановления

Buketov university
Created by free version of 2PDF

относится к половине «сульфатного алюминия», она удваивается. Если степень восстановления огарка менее 50%, то ее удвоенная величина целиком относится к степени разрушения основных квасцов. Если степень восстановления более 50%, то избыточная часть удваивается и относится к нормальным квасцам, при этом основные квасцы считаются полностью разрушенными. Примечательно, что при 700°С доля разрушенных нормальных квасцов на 4,4% выше, а основных квасцов на 2,4% ниже нормы, при сходимости суммарной степени восстановления до 1,0%. Приведенные отклонения очень близки к допустимым (например, при 650°С отклонение по основным квасцам составляет 3,8%), и их можно считать в известной степени закономерными, так как глубина восстановления «сульфатного алюминия» здесь составляет как раз половину и поэтому нормальные квасцы уже могли начать разрушаться в присутствии небольшого остатка основных квасцов. Этим, в частности, объясняется слитная запись обоих эффектов на термограмме алунита.

Обсуждая возможную природу экзоэффекта при 700-730°С, отметим некоторые обстоятельства методического характера. Во-первых, воспроизводимость экзоэффектов на термограммах, по Л.Г. Бергу [4], намного хуже воспроизводимости эндоэффектов. Во-вторых, абсолютная величина экзоэффекта при 700-730°С очень мала (5,17% от величины эффекта десульфуризации). Это вызывает большие погрешности при определении площадей эффектов на термограммах.

Сравнивая термограммы огарка от обжига при 650°С и соответствующего кека, отмечаем, что площадь экзоэффекта последнего уменьшилась до 31 $мм^2$ (у огарка она равна 84 $мм^2$). Это могло бы указывать на то, что экзоэффект связан и с нормальными и с основными квасцами, однако дело осложняется появлением на термограмме кека нового экзоэффекта при 580°С. Создается впечатление, что после выщелачивания экзоэффект раздваивается.

Высокотемпературный экзоэффект у огарка от обжига при 700°С отсутствует, нет его и на термограмме кека. Низкотемпературные экзоэффекты на обеих термограммах выражены очень слабо.

Поскольку в этом огарке практически не содержится основных квасцов, а нормальные квасцы остались почти неразложенными, есть основания связывать экзоэффект с превращениями основных квасцов. Низкотемпературный экзоэффект на термограмме кека (рис. 2) можно объяснить быстрой кристаллизацией основной соли, предпосылки чему создаются после отмывки ее от нормальных квасцов. Вообще же выяснение природы экзотермического эффекта требует дополнительных исследований.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Выводы

1. Методом количественного термографического анализа подтверждается схема разложения алунита путем диспропорционирования по глинозему на нормальные и основные квасцы.

2. Эффект десульфуризации на термограмме алунита складывается из тепловых эффектов разложения основных и нормальных квасцов.

3. Высказано предположение, что природа экзоэффекта связана с термическими превращениями основных квасцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Е.А. Букетов, Д.Н. Абишев. К теоретическим основам обжига и восстановления алунитов. «Вестн. АН КазССР», 1969, № 1, С. 36-40.

2. Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Е.А. Букетов. К теоретическим основам обжига и восстановления алунитов. Тезисы докладов Всесоюзной межвузовской конференции по теории процессов цветной металлургии. А-Ата, Изд. КазПТИ, 1968, С. 80.

3. Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Г.Л. Ахметова, Е.А. Букетов. Химические процессы при обжиге алунитов. Настоящий сборник, С. 97-102.

4. Л.Г. Берг, Н.Г. Бурмистрова, М.И. Озерова, Г.Г. Цуринов. Практическое руководство по термографии. Казань, Изд. Казанского ун-та, 1967.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТОМ XVI

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1 9 7 0

Buketov university
Created by free version of 2PDF

В сборник включены материалы по технологии и теории гидрохимической переработки продуктов металлургического производства с извлечением селена, теллура, рения, меди, алюминия, а также результаты исследований по разработке отдельных методов физико-химического анализа.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников металлургических и химических предприятий, сотрудников и аспирантов учебных и научно-исследовательских институтов.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Е. А. Букетов (ответственный редактор),
М. З. Угорец (ответственный секретарь),
Д. В. Абишев, Г. Л. Ахметова, С. М. Исабаев

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Е. А. БУКЕТОВ, Х. И. БАЙКЕНОВ, М. З. УГОРЕЦ,
В. Н. ГЛАЗКОВ, Ю. П. КУПРЯКОВ,
А. С. АНТОНОВ, М. П. ЗАГОРОДНИКОВ

УКРУПНЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ АВТОКЛАВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЕЛЛУРА И СЕЛЕНА ИЗ МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ

Разработке и изучению методов автоклавного вскрытия медеэлектролитных шламов посвящен ряд работ [1-8]. Однако все эти исследования носили лабораторный характер и выполнялись на автоклавах емкостью 0,5-3,0 *л*. В нашем кратком сообщении [10] изложены лишь результаты по извлечению селена в щелочные растворы в 150-литровом автоклаве. В настоящей статье более подробно описан двустадийный способ извлечения теллура и селена из шламов на этом автоклаве.

Таблица 1

Результаты автоклавного выщелачивания необезмеженного шлама (температура 200°С, концентрация едкого натра 70 *г/л*, продолжительность 3 *ч*)

Парциальное давление кислорода, *атм*	Извлечение в раствор, %	
	селен	теллур
1,0	0,34	22,3
1,0	0,54	22,5
1,0	0,59	26,1
1,0	0,48	31,8
1,5	1,0	42,3
1,5	1,76	43,2
2,0	3,58	84,5
2,0	3,96	91,0
3,0	4,05	99,0
3,0	6,0	99,9
3,0	4,05	99,3
3,5	5,10	79,0
3,5	4,94	79,0

По этому способу шламы обрабатываются в щелочном растворе в присутствии слабого окислителя (окись меди или кислород при малых давлениях) для извлечения теллура, затем в присутствии более сильного окислителя (повышенное давление кислорода) – для извлечения селена [7-8]. Перед укрупненными испытаниями переработки шламов Алмалыкского горно-металлургического комбината, которые ранее в лабораторных условиях не исследовались, проведены опыты на 2-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

литровом автоклаве с электромагнитным герметичным приводом. Необезмеженные (влажные) шламы содержали 0,58-0,95% теллура, 7,98-8,00% селена и 25-30% меди (в том числе 6% – элементарной). В таблице *1* показаны результаты выщелачивания теллура.

Оптимальное давление кислорода для перехода в раствор теллура составляло примерно 3 *атм.* В отсутствие его только за счет окисных соединений меди переход теллура в раствор был неустойчив.

98-99%-ное выделение селена в щелочной раствор достигалось при 200°С, концентрации едкого натра выше 70 *г/л,* парциальном давлении кислорода 17 *атм* и продолжительности выщелачивания около 5 *ч.*

Описание укрупненной установки

Укрупненные испытания автоклавного щелочного способа переработки медеэлектролитных шламов Алмалыкского комбината проведены на 150-литровом автоклаве. Вертикальный автоклав с электромагнитным герметичным приводом изготовлен из стали Ст-30. Максимальные рабочие параметры автоклава: температура 230°С, давление 25 *атм.* Пульпу перемешивали с помощью импеллерной мешалки с диффузором. Автоклав нагревали 12 трубчатыми электронагревателями типа ТЭНП-49 мощностью 2,75 *квт* каждый. Свободный объем автоклава (за вычетом объема нагревателей, вала и диффузора) составлял около 120 *л.* Проект предусматривал 1410 *об/мин* для мешалки, что должно было обеспечить турбулентный режим с расчетным числом Рейнольдса 30000. На практике из-за недостаточной мощности статора аэрационная характеристика привода не соответствовала расчетной. Максимально возможное число оборотов мешалки 1150 *об/мин* привело к образованию «мертвых» зон у дна автоклава. Так называемое «сульфитное число», характеризующее массоперенос кислорода в автоклаве, составило 0,5-0,9 *моль* Na_2SO_3*/л·час·атм,* в то время как в аппаратах с интенсивным режимом перемешивания оно достигает 2-3 [9].

По данным рационального анализа шлама на соединения селена, около 65% его находится в виде селенида серебра Ag_2Se, 25 % – в виде сложного селенида меди и серебра CuAgSe, остальное его количество в форме селенида свинца и элементарного селена. Схема цепи аппаратов установки показана на рисунке 1. Шлам выщелачивали следующим образом. Сухой или влажный шлам загружали в бак для приготовления пульпы, туда же подавали необходимое количество воды или оборотного раствора и каустическую соду. Общий объем пульпы достигал 90 *л.* Пульпу пере-

Created by free version of 2PDF
Bukrev University

качивали в автоклав, закрывали его и включали нагреватели и мешалку; после достижения заданной температуры автоклав соединяли с кислородной линией. В процессе выщелачивания из автоклава отбирали пробы для анализа. Пульпу после охлаждения автоклава до 70-80°С выгружали в один из баков, из которого ее подавали на фильтр-пресс.

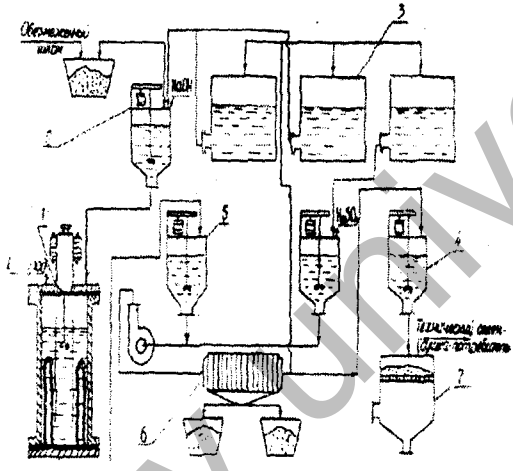


Рис. 1. Схема цепи аппаратов. *1* – автоклав емкостью 150 л; *2* – реактор для приготовления пульпы; *3* – сборники для хранения растворов; *4* – реактор для осаждения селена; *5* – реактор для промывки кеков; *6* – фильтр-пресс; *7* – нутч-фильтр.

Извлечение теллура. Для проверки принципиальной возможности извлечения теллура из шламов в щелочные растворы отобрана партия влажного необезмеженного шлама (табл. 2). По результатам лабораторных исследований [8] приняты следующие оптимальные параметры процесса: температура 200-225°С, содержание свободного едкого натра 70-80 *г/л*, время выщелачивания 3-6*ч*, отношение Ж:Т = 4:1, слабоокислительная среда создавалась или окисью меди (в случае сухого шлама), или подачей 1-3 *атм* кислорода (для влажных шламов, содержащих металлическую медь).

После каждой операции в растворах устанавливали содержание теллура, селена, едкого натра и соды. Извлечение металлов оценивали на основании содержания их в растворах. Как следует из анализа процесса, воспроизводимость результатов по извлечению теллура очень низкая. Это связано с тем, что при столь малых содержаниях теллура (0,55%) его поведение трудно проконтролировать: при отсутствии или недостатке кислорода только лишь за счет окиси меди теллур не полностью окисляется из исходных соединений (в основном, теллурида серебра),

Created by free version of 2PDF

Buketov University

при избытке кислорода он легко переокисляется и хорошо растворимый теллурит натрия превращается в малорастворимый ортотеллурат натрия. Продолжительность процесса более трех часов практически не сказывается на извлечении теллура. При концентрации свободного едкого натра в растворе ниже 50 *г/л* извлечение теллура снижается и в среднем достигает 60%.

При выщелачивании вес шлама теряется на 30-35%. Золота и серебра в щелочные растворы, по данным полуколичественного спектрального анализа, переходит соответственно 0,03 и 0,05%.

Из щелочных растворов теллур осажден сульфидно-сульфитным методом; получен теллуровый концентрат с содержанием более 20% теллура.

Таким образом, показана принципиальная возможность извлечения теллура из шламов в голове процесса. Однако применение специального автоклавного процесса для извлечения теллура из шламов, содержащих менее 1,0% теллура, признано экономически нецелесообразным. Поэтому основное внимание уделено извлечению селена в щелочные растворы из обестеллуренных необезмеженных и обезмеженных шламов. Результаты этих исследований приводятся ниже.

Извлечение селена. Вследствие того, что форма дна автоклава способствовала осаждению шлама, особенно крупных фракций (рис. 2), для опытов использован классифицированный шлам. Для выяснения основных параметров перевода селена из различных сортов шлама и возможности оборота растворов с целью их насыщения по селену проведена предварительная серия опытов. На рисунке 3 показана схема извлечения селена из шламов. Переход селена из различных сортов шлама (необезмеженного, обезмеженного, сырого и сухого) в щелочной раствор протекает с одинаковой скоростью и полнотой.

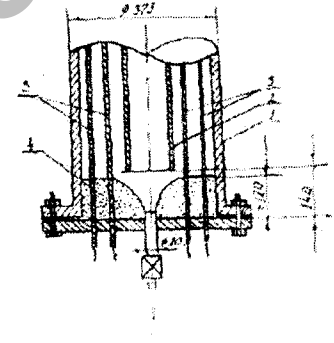


Рис. 2. Дно автоклава перед чисткой. 1 – корпус автоклава; 2 – диффузор; 3 – нагреватели; 4 – «постель» из непрореагировавшего шлама.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

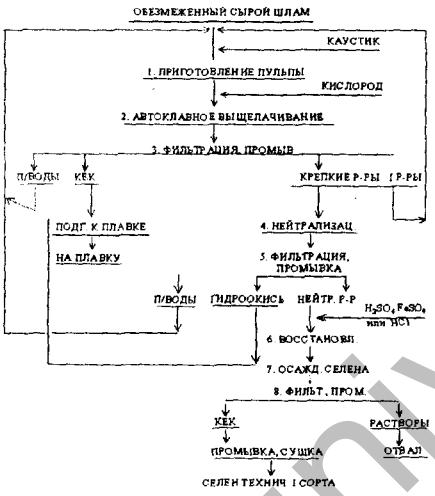


Рис. 3. Автоклавная схема извлечения селена из шламов.

Селен с практически приемлемой скоростью начинает окисляться лишь при t>180°C, что определяется расходом кислорода. Извлечение селена в раствор при 200°C, общем давлении 25 *атм*, парциальном давлении кислорода 13 *атм* и конечной концентрации едкого натра 20-30 *г/л* обычно превышало 90%. При повторном использовании этих же растворов для выщелачивания шлама концентрацию селена в них удалось довести до 47 *г/л*. В большинстве проведенных опытов фиксировался расход кислорода на выщелачивание; кислород подавали в автоклав для поддержания постоянного давления в нем 25 *атм*. На рисунке 4 показан расход кислорода в опытах № 5, 6 балансовой серии выщелачивания, а также временной характер процесса.

Полученные растворы содержали лишь следы теллура, которые объемным методом определить не удалось. Содержание сульфата натрия составляло от 100 до 150 *г/л* в зависимости от кислотности шлама, соды – не превышало 5-8 *г/л*, кремнекислоты – 2-3 *г/л*. Плотность растворов после первого выщелачивания 1,15-1,16 *г/см*^{3}, после второго 1,30-1,31 *г/см*^{3}. Предварительными исследованиями установлено, что принципиальных различий при выщелачивании обезмеженных влажных или сухих шламов не имеется.

Последующие 10 операций выщелачивания проведены на 220 *кг* сухого обезмеженного классифицированного (через сетку -0,5*мм*) шлама при 200°C, отношении Ж:Т = 4:1, общем давлении 25 *атм*. Пульпу выгружали через верхнюю длинную трубу*. Для первых пяти операций ис-

* В предварительных опытах пульпу разгружали через нижний вентиль, что значительно завышало содержание селена в кеке за счет попадания в него непрореагировавшего шлама со дна автоклава.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

пользованы вода и промводы, для остальных – первые растворы.. В процессе выщелачивания из автоклава отбирали пробы пульпы объемом не менее 0,7-0,8 *л* через верхнюю короткую трубку. На селен анализировались и растворы, и кеки (отфильтрованные и промытые).

Результаты опытов представлены в таблице 2.

Извлечение селена в раствор составило не менее 95% при остаточном содержании его в выгружаемых кеках 0,6-0,7%. В таблице 2 показано извлечение селена по кеку проб, отобранных из работающего автоклава. Как видно, количество его на 0,2-0,3% ниже, чем в общих кеках.

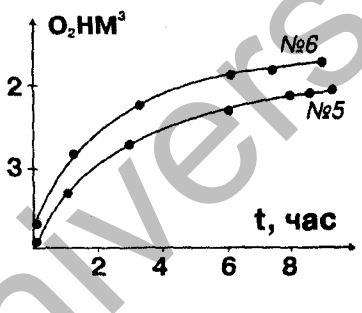


Рис. 4. Расход кислорода при выщелачивании (5 и 6 – номера опытов).

Это объясняется тем, что даже при разгрузке сверху часть слабо прореагировавшего шлама со дна автоклава попадает в кек и увеличивает в нем содержание селена.

Постоянное снижение извлечения селена (табл. 2, последняя колонка) свидетельствует об ухудшении интенсивности перемешивания из-за постепенного осаждения шлама на дне автоклава. Следовательно, принятая в данной конструкции автоклава плоская форма дна с «частоколом» выступающих из него нагревателей мало удовлетворительна, однако достигнута степень аэрации, позволившая довести содержание селена в кеках до 0,4% (при исходном в шламе 9,87%) и полностью задержать в них теллур.

В среднем расход едкого натра составил 3,5 *кг* на 1 *кг* селена, кислорода – 75 *нм*^{3} на 1 *т* шлама. Выход кека – 75%. Максимальный переход в раствор золота и серебра – 0,06 и 0,1% от исходного.

При осмотре внутренних стенок автоклава каких-либо изменений в поверхностном слое стали не обнаружено. Это согласуется с установившимся мнением, что для высокотемпературных щелочных процессов в присутствии кислорода наиболее подходящим материалом автоклава является обычная котельная сталь.

В результате опытов накоплено около 0,4 *м*^{3} богатых растворов с содержанием 37 *г/л* селена и 0,5 *м*^{3} промывных вод. Осаждение селена из богатых растворов проведено в солянокислой среде сульфитом на-

Bukotov university
Created by free version of 2PDF

трия. Полученный селен, проанализированный в Центральной заводской лаборатории Пышминского завода, близок к марке Ст-1 по ГОСТ 10298-62. Этот результат не является неожиданным, так как по схеме спекания шлама с содой селен

Таблица 2

Результаты 10 операций выщелачивания (температура 200°С, объем раствора 85 *л*, продолжительность выщелачивания в опыте № 1 – 12, в остальных – 9 *ч*)

№ опыта	Содержание селена в растворе (*г/л*) и кеке (%) в отбираемых пробах*								Конечное содержание щелочи, *г/л*	Вес кека, *кг*	Выход кека, %	Содержание в кеке			Извлечение селена	
	Проба 1		Проба 2		Проба 3		Проба 4									
	раствор	кек	раствор	кек	раствор	кек	раствор	кек				вода	селен общий	селен водор-римый	По общему кеку	По кеку проб 3 (2)
1	Не обн.	Не обн.	21,3	0,75	22,2	0,32	Не ан.	0,39	23,4	37,0	56,1	4,1				98,1
2	20,2	2,72	24,1	Не ан.	Не ан.	Не ан.	24,2	0,71	23,4	37,0	56,1	4,1	0,67		96,2	Не ан.
3	21,7	1,77	22,9	0,43	»	»	23,1	0,59	33,6	37,0	56,1	4,1	0,59**	0,03		97,6
4	22,4	1,41	24,2	0,43	»	»	24,6	0,60	16,6	29,2	66,5	4,1			95,5	97,4
5	21,9	1,50	23,8	0,39	»	0,39	27,7	0,47	20,4	29,2	66,5	4,1				96,9
6	38,2	1,56	38,6	0,60	41,5	0,55	41,6	0,75	20,0	30,7	70,0	6,1			95,0	96,0
7	38,0	1,78	38,2	0,55	38,7	0,51	39,9	Не ан.	35,4	30,7	70,0	6,1	0,70	0,07		96,3
8	36,9	1,42	38,9	0,59	Не ан.	0,75	39,5	0,71	Не ан.	45,4	68,0	6,1	0,72*			95,7
9	35,8	1,92	36,8	1,24	38,5	0,67	37,0	Не ан.	53,0	45,4	68,0	6,1			95,2	95,2
10	35,6	1,50	Не ан.	0,59	Не ан.	0,52	39,2	0,71	40,8	45,4	68,0	6,1				95,2

*Пробы 1, 2 и 3 отобраны соответственно через 5, 7 и 9 *ч*. Пробу 4 отбирали при выгрузке.

**Определено в ЦЗЛ Пышминского медеэлектролитного завода.

не удовлетворяет марке Ст-1 обычно лишь по теллуру. В автоклавных щелочных растворах он практически отсутствует.

Общее извлечение селена из шламов в товарный продукт (без учета механических потерь) составило 94%. Ориентировочное технико-экономическое сравнение обжигово-селенидного метода ЛенГИ и автоклавного щелочного способов извлечения селена из шламов показало полную конкурентоспособность последнего.

Выводы

1. Результатами лабораторных исследований автоклавного извлечения селена и теллура из медеэлектролитных шламов Алмалыкского комбината установлено, что параметры процесса такие, как и для шламов других заводов.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

2. На автоклаве емкостью 150 *л* с электромагнитным герметичным приводом впервые испытан автоклавный щелочной способ извлечения селена и теллура из медеэлектролитных шламов.

3. Полученные данные по извлечению теллура в основном подтверждают результаты лабораторных исследований. При 200-225°С, содержании едкого натра в растворе 70-80*г/л* и парциальном давлении кислорода 1-2 *атм* в течение 3ч из шламов с содержанием 0,55% теллура его извлечено более 60%.

4. Выщелачивание шлама при 200°С, общем давлении 25 *атм* (парциальном давлении кислорода - 13 *атм),* отношении Ж : Т = 4 : 1 позволяет выделить в раствор не менее 95% селена, большая часть которого находится в шестивалентном состоянии. Показана возможность двойного оборота растворов с повышением концентрации селена до 40-50 *г/л.* Выход кека составляет около 75% с содержанием селена в нем 0,4-0,7%.

5. Привод автоклава создавал невысокую аэрацию, характеризуемую сульфитным числом 0,5÷0,9 *моль* Na_2SO_3/*л·час·атм.* Этим в основном объясняется сравнительно высокое содержание селена в кеке. Другой недостаток автоклава – плоское дно с «частоколом» нагревателей, что приводит к постоянному ухудшению аэрации и показателей процесса из-за оседания части шлама на дне автоклава. Автоклав промышленного назначения должен иметь более высокую аэрационную характеристику и иную конструкцию дна.

6. Селен осажден известным в практике солянокислым методом и по составу близок к марке Ст-1. Общее извлечение селена в товарный *продукт составляло* 94%.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.М. Бондин. Автоклавные методы переработки минерального сырья. Л., « Наука», 1964, С. 5, 16.

2. Vaalei L.E.. Патент США № 2835558, 20.05.58.

3. Vaalei L.E.. Патент США №2990248, 27.06.61.

4. Elkin B.M., P.R. Tremblan. Патент США № 3127244, 2.02.61.

5. Morrison B.H. Unit Processes Hydrometallurgy. N.-Y. – Lond. «Gordon and Breach Sci. Publishers», 1964, P. 227-249; РЖМ, 1966, 10Г, Р.137.

6. Ю.Н. Евлаш. Гидрометаллургический способ совместного извлечения селена и теллура из продуктов, содержащих селен и теллур в элементарном виде. Авт. свид. № 133467, 25.01.60.

7. Е.А. Букетов, М.З. Угорец, Х.И. Байкенов. Способ извлечения селена и теллура из медеэлектролитных шламов автоклавным выщелачиванием. Авт. свид. № 193076, 23.06.62.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

8. Х.И. Байкенов, Е.А. Букетов, М.З. Угорец, И.М. Нелень, Л.М. Маренкова. Исследования по автоклавной переработке медеэлектролитных шламов. «Цветная металлургия». Научно-технич. бюллетень ЦИИНцветмет, 1968, № 19, С. 24.

9. Г.Н. Доброхотов, А.Ф. Самсонова. Аэрационные характеристики автоклавов различных конструкций. Труды ин-та «Гипроникель», вып. 24. Л., 1965, С. 3.

10. Е.А. Букетов, Х.И. Байкенов, М.З. Угорец, Е.Н. Глазков, Ю.П. Куприков, А.С. Антонов. Автоклавное извлечение селена из медеэлектролитных шламов. «Цветные металлы», 1968, № 9, С. 71.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

К. М. АХМЕТОВ, М. З. УГОРЕЦ, Е. А. БУКЕТОВ

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРООКИСЕЙ МЕДИ (II), КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ (II)

Поведение гидратированных окислов металлов в воде и водных растворах щелочи, особенно при повышенных температурах, изучено недостаточно. В литературе имеются сведения лишь качественного характера о том, что при гидротермальном нагреве гидроокиси металлов в той или иной мере разлагаются [1-7]. Между тем процесс имеет практическое и теоретическое значение.

Алманд [2] обнаружил, что в растворе едкого натра гидроокись меди обезвоживается даже при нормальной температуре. Ускорение разложения ее в щелочном растворе с повышением температуры наблюдали Г. Эйлер и У. Эйлер [7]. Хацелл и Ирвинг [5] на основе некоторых экспериментов в автоклаве отмечают, что гидротермальное разложение $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ в избытке воды выше 300°С до соответствующей закиси идет значительно медленнее, чем в вакууме. Шрадер и Петцольд [6] подвергли старению $Co(OH)_3$ под слоем воды в гидротермальных условиях и получили фазу CoOOH. На разложение FeOOH до окиси через стадию растворения в щелочном растворе в автоклавах около 300°С указывают японские исследователи [3]. Окись железа получена также при нагревании (180°С) $Fe(OH)_3$ в кислых растворах [4].

В настоящей работе рассматривается гидротермальное разложение гидроокисей при повышенных температурах методом дифференциально-термического анализа (ДТА).

Методика исследования

Гидроокиси меди (II), кобальта (II) и никеля (II) осаждали из растворов соответствующих нитратов щелочью, очищенной от соды по общепринятой методике. Гидроокись меди синтезировали по щелочно-аммиачному способу [8]. После полной отмывки декантацией от маточного раствора гидроокиси сушили при 105°С±5° около 5 *ч*. При синтезе гидроокиси кобальта строго соблюдали условия методики Хюттига и Каслера [9]: осаждение, отмывку и сушку проводили в атмосфере водорода и применяли воду, не содержащую карбонат-ион и кислород.

Полученные препараты анализировали химическим и рентгенофазовым методами. Содержание меди, кобальта и никеля соответственно определяли йодометрически, α-нитрозо-β-нафтолом и диметилглиокси-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

мом. В препаратах содержалось 65,00% (теор, 65,13%) меди, 63,52% (теор. 63,41%) кобальта и 63,06% (теор. 63,42%) никеля. Рентгенограммы соединений снимали на установке типа УРС-50-ИМ с железным излучением без фильтра. Опыты проводили в спаренных вертикальных автоклавах из нержавеющей стали марки 1Х19Н9Т. Конструкция автоклавов, использованных в опытах с гидроокисью меди, описана в нашей работе [14].

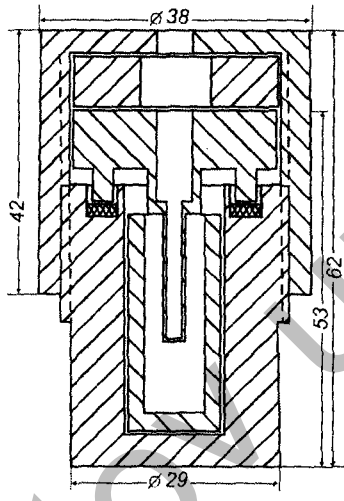


Рис. 1. Автоклав.

Гидротермальное разложение $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ изучали в автоклавах, конструкция которых приведена на рисунке 1. В автоклавы вставляли стаканчики из нержавеющей стали объемом 1,9 *мл*, внутренним диаметром 8,5 *мм* и высотой 31 *мм*. Для ввода термопары в реакционную зону предусмотрен чехол, составляющий единое целое с крышкой. Внутренний диаметр чехла 2,4 *мм*, толщина стенок 0,5 *мм*. На предварительно обожженные хромель-копелевые термопары наносили тонкий слой жидкого стекла и после прокалки их заправляли в стеклянные трубочки (диаметром 2,3*мм*).

Такая подготовка термопар оказалась надежной в работе, обеспечила полную ее изоляцию и хорошую чувствительность. Термопары градуировали по температурам плавления химически чистых нафталина, гидрохинона, нитрата натрия, бензойной кислоты, полиморфным превращениям нитрата аммония и обезвоживанию десятиводного сульфата натрия. Отклонение показания термопар от справочных данных составляет не более ± 1°. Чтобы определить теплоту реакции, площадь термического эффекта калибровали по справочным величинам теплот фазовых переходов веществ, которые использовали при эталонировании простой термопары.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

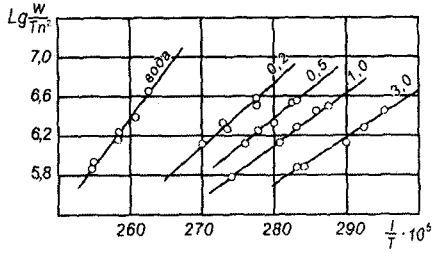


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{W}{T^2_n}$ от обратной абсолютной температуры для дегидратации гидроокиси меди в воде и щелочных растворах 0,2; 0,5; 1,0; 3,0*н.*

Для исследования дегидратации гидроокиси меди средний коэффициент пропорциональности между тепловыделением и площадью эффекта независимо от скорости нагрева (от 2 до 10 *град/мин)* в интервале температур 35-170°С составил 0,0079 *кал/град · сек* ± 4,0%. Те же коэффициенты для гидроокисей кобальта и никеля составляли, соответственно, 0,1109± 6,2% и 0,0846±1,0% в интервале температур 170-315°С. Кажущаяся энергия активации и порядок реакции разложения гидроокиси меди по твердому оценивались по методу Киссингера [12-14]. Дегидратация гидроокиси меди изучена в более широком интервале экспериментальных условий, чем ранее [10, 14]. Термограммы сняты при скоростях нагрева 2, 4, 6 и 10 *град/мин,* семи концентрациях едкого натра, а также в растворах гидроокисей калия и лития. Данные по дегидратации гидроокисей кобальта и никеля получены при скорости нагрева 6 *град/мин* и трех концентрациях едкого натра.

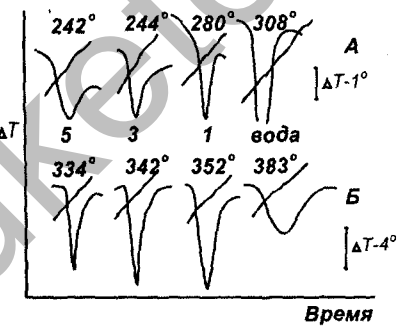


Рис. 3. Термограммы гидротермального разложения гидроокисей кобальта (*А*) и никеля (*Б*) в воде и щелочных растворах 1, 3 и 5*н.*

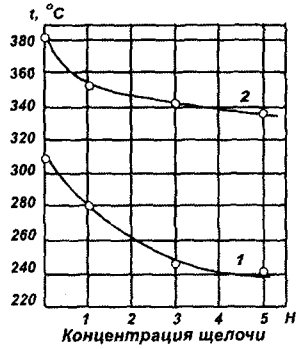


Рис. 4. Зависимость температуры разложения гидроокисей кобальта (*1*) и никеля (*2*) от концентрации щелочи.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Результаты опытов

В таблицах 1 и 2 приведены результаты опытов по дегидратации гидроокиси меди в растворах едких натра, калия и лития, в таблице 3 – по дегидратации гидроокисей никеля и кобальта. На рисунке 2 иллюстрируется расчет энергий активации по методу Киссингера, на рисунках 3, 4 и 5 показаны термограммы и зависимости температур и тепловых эффектов разложения гидроокисей никеля и кобальта от концентрации едкого натра.

Обсуждение результатов

Для всех исследованных гидроокисей температура гидротермального разложения понижается с увеличением концентрации едкого натра. В нашей работе [10] этот факт подробно проанализирован для гидроокиси меди и показано, что разложение гидроокиси протекает через стадию растворения ее в щелочном растворе, которая и лимитирует весь процесс в целом. Характерно и то, что содержание гидроксил-ионов в промежуточном гидроксокомплексе связано с концентрацией щелочи в растворе. То же самое можно сказать и о гидроокисях никеля и кобальта.

Детальное изучение зависимости температуры пика эффекта от скорости нагрева (рис. 2) позволило уточнить величину кажущейся энергии активации процесса, которая изменяется для гидроокиси меди от 42,1 до 19,7 *ккал/моль* для концентраций едкого натра от 0-5,0*н* (табл. 1).

Таблица 1

Результаты опытов по дегидратации гидроокиси меди в растворах едкого натра (навеска $Cu(OH)_2$ 0,5 *г*, объем раствора 1,2 *мл*)

Среда NaOH, нормальность	Скорость нагрева, *град/мин*																Qср., ккал/моль	E, ккал/моль
	2				4				6				10					
	T	τ	m	Q	T	τ	m	Q	T	τ	m	Q	T	τ	m	Q		
Вода	109	9,3	1,70	0,83	112	6,3	1,73	0,84	115	5,0	1,80	0,83	130	3,7	1,60	0,86	0,84	42,10
0,05	98	9,6	1,80	0,76	-	-	-	-	106	5,1	1,78	0,70	118	3,8	1,77	0,77	0,74	39,22
0,10	93	9,5	1,87	0,68	100	6,3	1,62	0,68	103	50	1,68	0,66	115	3,4	1,64	0,71	0,68	32,30
0,20	89	9,2	1,70	0,62	93	6,0	1,69	0,59	99	5,3	1,70	0,62	108	3,6	1,67	0,60	0,61	30,75
0,50	81	8.9	1.71	0,58	86	5,9	1,60	0,57	90	4,6	1,76	0,57	97	3,4	1,74	0,57	0,57	28,85
1.00	77	8,9	1.63	0,56	81	5,7	1,65	0,54	84	4,7	1,74	0,50	92	3,6	0,54	0,53	0,53	26,80
3,00	65	8,6	1,70	0,52	71	5,4	1,70	0,50	73	4,7	1,61	0,51	80	3,4	1,66	0,50	0,50	22,80
5,00	60	8,6	1,60	0,47	64	5,9	1,78	0,48	67	4,7	1,70	0,48	74	3,4	1,67	0,47	0,47	19,70

Примечание. T – пиковая температура разложеня, °C; m – порядок реакции по твердому; Q – теплота разложения, *ккал/моль* ; τ – время разложения по термограмме, *сек.*

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Закономерное изменение этой величины при относительном постоянстве (около 1,7) порядка реакции по твердому бесспорно свидетельствует о различиях в механизме реакции с увеличением концентрации едкого натра, что может быть связано лишь с различием состава промежуточного гидроксокомплекса. При этом также уменьшается и величина теплового эффекта. Это явление обсуждено нами в работе [14].

Таблица 2

Результаты опытов по разложению гидроокиси меди в растворах едких лития, натрия и калия (навеска $Cu(OH)_2$ 0,5 *г*, объем раствора 1,2 *мл*)

Концентрация щелочи, нормальность	NaOH		KOH		LiOH	
	T	*m*	T	m	T	m
0.05	106	1.80	106	1.70	107	1.64
0.10	103	1.78	104	1.75	102	1.70
0.20	99	1.68	98	1.63	97	1.81
0.50	90	1.68	89	1.68	90	1.73
1.00	84	1.74	83	1.60	80	1.75
3.00	72	1.61	73	1.80	73	1.69
5.00	67	1.70	65	1.71	67	1.74

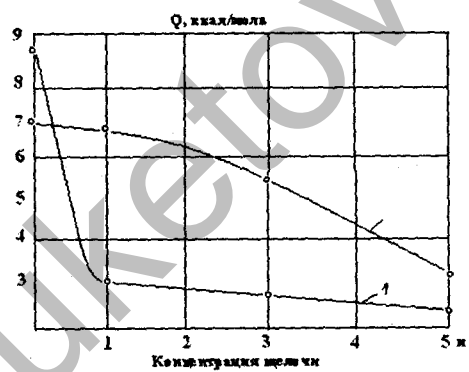


Рис. 5. Зависимость теплоты разложения гидроокисей кобальта (1) и никеля (2) от концентрации щелочи.

Следует остановиться на различиях в поведении препаратов гидроокиси меди, полученных различными методами. В работе [10] исследовался препарат (1), полученный по щелочному методу из раствора медного купороса и высушенный при 105°С в течение 2 ч. В работе [14] изу-

Buketov university
Created by free version of 2PDF

чался препарат (2), выделенный щелочно-аммиачным методом из раствора медного купороса и высушенный при 50-80°С в течение 3,5 ч. В настоящей работе рассматривался препарат (3), полученный щелочно-аммиачным методом из раствора азотнокислой меди. В таблице 4 представлены некоторые величины температур, теплот и энергий активации разложения. Таким образом, препараты гидроокиси меди, полученные различными методами, значительно отличаются друг от друга параметрами гидротермального разложения.

Как видно из приведенных в таблице 2 результатов, закономерности гидротермального разложения гидроокиси меди остаются неизменными в растворах различных щелочей (лития, натрия, калия). Температуры разложения с точностью до 1° совпадают в растворах одной и той же концентрации. Можно сделать вывод, что эффективная концентрация гидроксил-ионов в изомолярных растворах различных щелочей остается постоянной.

Таблица 3

Результаты опытов по разложению гидроокисей никеля (II) и кобальта (II) (навеска гидроокиси 1,0 *г*, объем раствора 1,2 *мл*)

Среда	Гидрат закиси кобальта				Гидрат закиси никеля			
	T	m	τ	Q	T	m	τ	Q
Воздух (1 атм)	260	1,27	615	31,76	333	1,20	675	34,86
Вода	308	1,44	340	8,44	382	1,40	290	6,90
1,0*н* NaOH	280	1,52	330	3,17	352	1,45	230	6,82
3,0*н* NaOH	244	1,59	327	2,72	342	1,60	195	5,46
5,0*н* NaOH	242	1,48	340	2,55	334	1,60	170	3,52

Таблица 4

Характеристики гидротермального разложения различных препаратов гидроокиси меди (скорость нагрева около 8 *град/мин*)

№ препарата	Пиковая температура разложения, °С		Теплота процесса, *ккал/моль*		Энергия активации процесса, *ккал/моль*	
	вода	Раствор 5,0*н* NaOH	вода	Раствор 5,0*н* NaOH	вода	Раствор 5,0*н* NaOH
1	136	70	-	-	-	-
2	99	54	1,3	0,8	46,8	17,8
3	123	70	0,84	0,47	42,1	19,7

Выше уже отмечалось, что гидроокиси никеля и кобальта ведут себя аналогично гидроокиси меди. Они разлагаются с образованием закисей металлов. Термограммы их имеют лишь один эндотермический эффект. Температура и тепловой эффект разложения понижаются

Created by free version of 2PDF

Buketov University

с увеличением концентрации щелочи (табл. 3). Порядок реакции по твердому, как и в случае с гидроокисью меди, остается постоянным. Особенностью процесса разложения гидроокиси никеля является и изменение продолжительности разложения (по термограмме). Тепловые эффекты разложения гидроокисей никеля и кобальта от концентраций едкой щелочи имеют сложную зависимость. Объясняется это, по-видимому, изменением структуры и свойств образующихся в результате гидротермального разложения закисей никеля и кобальта. Химический состав продуктов близок к таковому у закисей металлов, но они отличались по цвету. Так, с повышением концентрации щелочи цвет закиси никеля от желто-зеленого переходит в темно-зеленый. Рентгенофазовый анализ показал, что при гидротермальном разложении гидроокисей никеля и кобальта образуются закиси. Однако ширина пиков на рентгеновских дифрактограммах закисей после гидротермального разложения значительно меньше, чем при сухом разложении. Пики становятся все более острыми с повышением концентрации едкой щелочи. Совершенствование структуры и укрупнение закисей при гидротермальном разложении гидроокисей служат дополнительным доказательством [11] образования закисей из растворов, т. е. через промежуточное растворение гидроокисей. Это обстоятельство установлено нами на примерах гидроокисей меди, никеля и кобальта и его, вероятно, следует считать общей закономерностью при разложении гидроокисей металлов в гидротермальных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.В. Роде. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. М., Изд-во АН СССР, 1962.
2. Allmand A.J. - «J. chem. Soc», 1909, № 95-96, P. 566.
3. Hobyako Coumuro, Ago Kagzyaku. – «J. chem. Soc. Japan. Industr. chem. Soc.», 1966, 69, № 10, A, 107, P. 1899.
4. Christiansen A.N., Fregersley S.– «Acta. chem. Scand.», 1968, 22, № 3, P. 1043.
5. Hazell J.F., Irving R.J. - «J. Chem. Soc», 1966, 6, P.669-673.
6. Schrader R., Petzold D.– «Z. anorg. u. allgem. chem.», 1953, 353, № 3-4, P. 186-196.
7. Euler H., Euler U. – «Z. anorg. u. allgem. chem.», 1922, 70, № 1, P. 124.
8. А.Н. Агте, Н.З. Голынко. Новые способы получения химически чистых гидрата окиси меди и среднего ацетата окиси меди. Труды Ленинградского химико-технологического института, вып. 8, 1940, С. 140.
9. Hullig G.F., Kassler K. - «Z. anorg. chem.», 1930, 187, P. 15.
10. М.З. Угорец, К.М. Ахметов, Е.А. Букетов. Термографическое изуче-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

ние дегидратации гидроокиси меди в щелочных растворах. «Ж. неорг хим.», 1968, 13, № 6, С. 1525-1529.

11. Рентгенография в физическом металловедении. Под ред. Ю.А. Багаряцкого. М., Металлургиздат, 1961.

12. Kissinger H.E.– «Analyt. chem.», 1957, 29, №11, P. 1702-1706.

13. Kissinger H.E. - «J. Res. Natl. Bur. standards», 1956, 57, № 4, P. 217-220.

14. М.З. Угорец, К.М. Ахметов, Е.А. Букетов. Дегидратация гидроокиси меди в растворах едкого натра. Труды ХМИ АН КазССР, т. IX, 1969, С. 51.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

А. В. КАЛЯКИНА. Е. А. БУКЕТОВ,
А. А. КОЖАКОВА, А. Н. ПОЛУКАРОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТЕЛЛУРИТА С СУЛЬФИТОМ НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Известно, что при переходе из кислой среды в щелочную скорость окисления всех ионов серы заметно снижается [1-3]. Так, сульфит натрия сравнительно легко восстанавливает четырехвалентный теллур до элементарного состояния в кислых растворах, в то время как в щелочной среде по отношению к нему остается индифферентным 14]. Об этом свидетельствуют и значения окислительно-восстановительных потенциалов систем $E H_2SO_3/SO_4^{2-}$ = -0,17*в*, $E TeO_2/Te$ = *0,529 в* в кислой и $E SO_3^{2-}/SO_4^{2-}$ = 0,93 *в*, $E TeO_3^{2-}/Te$ = -0,57*в* в щелочной средах. Расчет изобарно-изотермического потенциала реакции

$$2SO_3^{-2} + TeO_3^{-2} + H_2O = Te + 2SO_4^{-2} + 2OH^-, \qquad (1)$$

проведенный по первому приближению Улиха [5, 6]

$$\Delta Z^o_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

указывает также на возможность протекания данного процесса слева *направо:*

T,°K	298	523	533	543	553	563	573
ΔZ, ккал/моль	-22,255	-17,975	-17,651	-17,328	-17,005	-16,681	-16,357

По величине изобарно-изотермического потенциала рассчитывались значения соответствующих констант равновесии реакции (1):

T,°K	298	523	533	543	553	573
lgK_p	17,54	7,52	7,25	6,98	6,72	6,22

Как видно из этих данных, с повышением температуры значение константы равновесия снижается. Так как для указанной выше реакции

$$K_p = \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_3^{2-}]^2} \frac{[OH^-]}{[TeO_3^{2-}]},$$

причиной снижения константы равновесия является накопление гидроксил-ионов в растворе.

Bukejov University
Created by free version of 2PDF

Для подтверждения этого предположения по формуле Нернста рассчитаны окислительно-восстановительные потенциалы реакции при различных концентрациях гидроксил-иона. Зависимости значений окислительно-восстановительных потенциалов от температуры для 0,5; 1,25 и 2,5 *н* щелочных растворов представлены на рисунке 1.

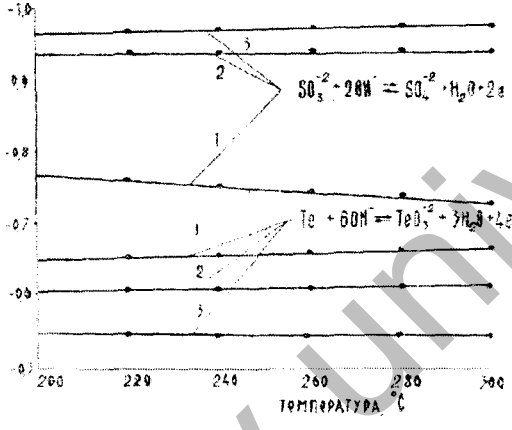


Рис. 1. Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от температуры и концентрации щелочи (концентрации теллурит- и сульфит-ионов равны 0,1 *г-ион/л*). *1* — 0,5*н*, 2 — 1,2*н*, 3 — 2,5*н* NaOH.

Анализируя зависимость окислительно-восстановительных потенциалов от температуры и концентрации едкого натра, можно утверждать, что восстановление теллурит-иона сульфитом в щелочной среде термодинамически вполне возможно.

В настоящей работе описано экспериментальное изучение скорости реакции взаимодействия теллурит-иона с сульфит-ионом в зависимости от температуры, продолжительности опыта, щелочности раствора и концентрации исходных веществ.

Исследования проводили в специально сконструированном автоклаве емкостью 250 *мл,* изготовленном из нержавеющей стали. Автоклав оборудован вентилем для отбора проб во время опыта и водоохлаждаемым пробоотборником. Температуру раствора в автоклаве измеряли ртутным термометром и регулировали с точностью ±2°. Время достижения заданной температуры 30-40 *мин.* Для работы использовали сульфит натрия марки «ч» и теллурит натрия, приготовленный растворением двуокиси теллура марки «ч.д.а.» в растворе едкого натра. Исходной концентрацией теллурита считалось содержание его в растворе в момент достижения заданной температуры. Первона-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

чальные опыты проводились без добавления свободной щелочи. За время опыта отбирали 7-8 проб объемом 6-8 *мл* каждая. Исследования кинетики реакции проведены при 250-300°С с интервалом в 10° при двух различных концентрациях сульфита натрия. Наблюдение за кинетикой процесса проводилось с помощью химического анализа отбираемых проб на содержание остаточного теллура йодометрическим методом.

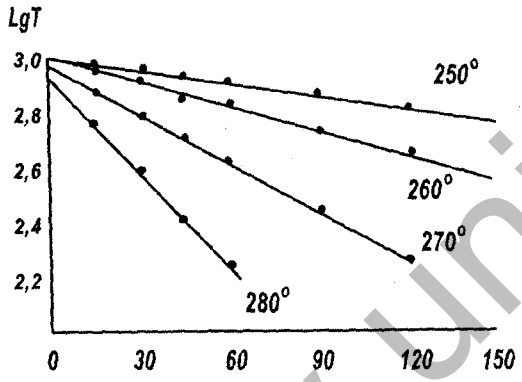


Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации теллурита натрия от времени (C_{Te} – 4,9 *г/л*, $C(Na_2SO_3)$ – 32,5г/л, V – 200мл, t – 250-280°С)

Данные по изменению концентрации теллурит-иона во времени и соответствующие константы скоростей представлены в таблице 1. Зависимость логарифма концентрации теллурит-иона от времени при всех температурах графически прямолинейна (рис. 2), вследствие чего константы скорости определялись согласно уравнению первого порядка

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C},$$

Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов приводит к следующему уравнению Аррениуса:

$$\lg K = -\frac{9147}{T} + 1{,}74 \cdot$$

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Таблица 1

Зависимость скорости процесса восстановления теллурита сульфитом натрия от температуры (V=200 *мл*, C_{Te}= 4,90 *г/л*, $C(Na_2SO_3)$ = 32,5 *г/л*)

Время, *мин*	Изменение концентрации теллурита, *мг*	Константа скорости*, *мин*	Время, *мин*	Изменение концентрации теллурита, *мг*	Константа скорости**, *мин*	Время, *мин*	Изменение концентрации теллурита, *мг*	Константа скорости***, *мин*	Время, *мин*	Изменение концентрации теллурита, *мг*
250°C			260°C			270°C			280°C	
0	980	-	0	950	-	0		-	0	840
15	930	$3{,}37\cdot10^{-3}$	15	860	$6{,}6\cdot10^{-3}$	15	910	$13{,}3\cdot10^{-3}$	15	565
30	895	$3{,}03\cdot10^{-3}$	30	780	$6{,}61\cdot10^{-3}$	30	745	$13{,}17\cdot10^{-3}$	30	386
45	855	$3{,}031\cdot10^{-3}$	45	710	$6{,}48\cdot10^{-3}$	45	620	$13{,}23\cdot10^{-3}$	45	260
60	805	$3{,}26\cdot10^{-3}$	60	642	$6{,}55\cdot10^{-3}$	60	510	$12{,}9\cdot10^{-3}$	60	180
90	747	$3{,}032\cdot10^{-3}$	90	525	$6{,}58\cdot10^{-3}$	90	420	$13{,}1\cdot10^{-3}$	90	
120	668	$3{,}2\cdot10^{-3}$	120	442	$6{,}5\cdot10^{-3}$	120	230	$13{,}35\cdot10^{-3}$		
150	610	$3{,}13\cdot10^{-3}$	150	361	$6{,}4\cdot10^{-3}$	150	185			

*Kср = $3{,}15\cdot10^{-3}$ *мин*. **Kср = $6{,}54\cdot10^{-3}$ *мин*; ***Kср = $13{,}26\cdot10^{-3}$ *мин*; ****Kср = $26{,}07\cdot10^{-3}$ *мин*;

Вычисленная графо-аналитическим методом энергия активации для рассматриваемых температур равна 175 *кдж/моль*. С уменьшением концентрации сульфита в 10 раз по сравнению с первоначальной скорость процесса восстановления теллурита

Таблица 2

Зависимость скорости процесса восстановления теллурита сульфитом натрия от температуры (V=200 *мл*, C_{Te}= 4,9 *г/л*, $C_{Na_2SO_3}$ = 3,25 *г/л*)

Время, *мин*	270° *		280° **		300° ***	
	Изменение концентрации теллурита, *мг*	Изменение концентрации сульфита, *мг*	Изменение концентрации теллурита, *мг*	Изменение концентрации сульфита, *мг*	Изменение концентрации теллурита, *мг*	Изменение концентрации сульфита, *мг*
0	980	650	980	649	966	640
15	976,4	648	968	629,7	925	614
30	968	640	955,7	630	883	586
45	959	636	946	627	844,3	560
60	952,1	633	932,1	618	805	534
90	939,6	620	896	597	740	490
12	933,9	618	887	589	671	444
0						

* $K_{ср}$=$0{,}43\cdot10^{-3}$ *мин*; ** $K_{ср}$ = $0{,}76\cdot10^{-3}$ *мин*; *** $K_{ср}$ = $3{,}02\cdot10^{-3}$ *мин*.

резко падает и при 250-260°C концентрация теллурита заметно не изменяется. Однако повышение температуры (от 270°C и выше) способствует реализации этой реакции. Данные этих опытов представлены в

Bukotov University

Created by free version of 2PDF

таблице 2. Как видно из таблицы 2, значения констант скоростей реакции восстановления теллурита сульфи- том натрия при концентрации последнего 3,25 *г/л* во всех случаях меньше соответствующих значений констант скоростей, полученных при проведении этого процесса с содержанием сульфита 32,5 *г/л* (табл. 1). Графическая зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры, полученная из опытов при восстановлении теллурита для двух различных концентраций сульфита, соответствует вышеописанному уравнению Аррениуса и представлена параллельными прямыми (рис. 3). Отсюда следует, что уменьшение концентрации сульфита не влияет на величину энергии активации, а только замедляет скорость процесса.

Таблица 3

Результаты опытов по восстановлению теллурита сульфитом в зависимости от щелочности раствора (V=200 *мл*, C_{Te}= 4,9 *г/л*, $C_{Na_2SO_3}$ = 32,5 *г/л*, продолжительность – 2 *ч*)

Температура, °С	Количество введенной свободной щелочи, *г/л*	Восстановлено теллура		Среднее значение константы скорости реакции, *мин*
		мг	%	
250	Отсутст.	314	32	-
	10	81,3	8,3	-
	25	Отсутст.	-	-
	50	»	-	-
260	Отсутст.	520	53,1	$6{,}34\cdot10^{-3}$
	10	179	18,2	$1{,}67\cdot10^{-3}$
	25	105	10,7	$0{,}96\cdot10^{-3}$
	50	следы	-	-
280	Отсутст.	980	100	$10{,}38\cdot10^{-3}$
	10	673	68,7	$2{,}38\cdot10^{-3}$
	25	243	21,6	$0{,}73\cdot10^{-3}$
	50	82,3	8,4	

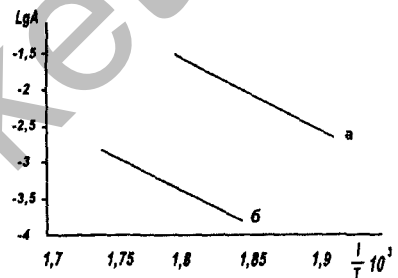


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры: *а* – C_{Te}=4,9*г/л*, $C_{Na_2SO_3}$ = 32,5 *г/л* V=200 *мл*, *б* C_{Te}= 4,9 *г/л*, $C_{Na_2SO_3}$ = 3,25 *г/л*.

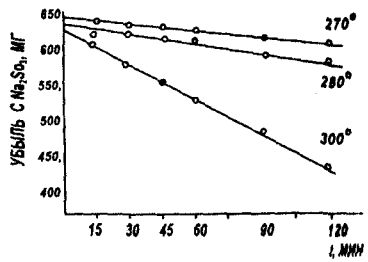


Рис. 4. График изменения концентрации сульфита натрия от времени (C_{Te}=4,9*г/л*, $C_{Na_2SO_3}$ = 32,5 *г/л* V=200 *мл*)

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Опытные данные по изменению концентрации сульфита натрия во времени (табл.2, рис.4) удовлетворяют уравнению нулевого порядка (в координатах концентрация-температура получается прямая линия) и тогда в целом реакция восстановления теллурита натрия сульфитом соответствует первому порядку.

Зависимость скорости процесса от концентрации щелочи изучалась в пределах содержания ее в растворе от 10 до 50 *г/л* при 250-260°С. Результаты опытов показаны в таблице 3. Как видно из этих данных, с повышением концентрации щелочи скорость процесса восстановления теллурита заметно падает, что не противоречит литературным сведениям об окислении сульфита в водных растворах [7-13].

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура. М., «Металлургия», 1968. С. 196.
2. К. Неницеску. Общая химия. М., «Мир», 1968.
3. Г. Реми. Курс неорганической химии. Т.1. М., 1963, С. 756-784.
4. Т.Н. Грейвер, И.И. Зайцева. Взаимодействие теллура с растворами теллуридов. «Ж. прикл. хим.», 1967, 9, С. 1920.
5. Б.М. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954, С. 88.
6. Ф. Даниэльс, Р. Олберти. Физическая химия. М., «Мир», 1967, С. 292-316.
7. Б.А. Чертков. Окисление растворов сульфит-бисульфит аммо- ния. «Ж. прикл. хим.», 1957, 10, 30, С.1496.
8. Б.А. Чертков. Влияние температуры и парциального давления кислорода в газе на скорость окисления растворов сульфит-бисульфитаммония. «Ж. прикл. хим.», 1958, 1, 32, С. 78.
9. С.А. Щукарев, Е.М. Киреева-Тузулахова. Окисление сульфида и гидросульфидов натрия. «Ж. орг. хим.», 1931, вып. 8-9, С. 1125-1144.
10. С.И. Вольфкович. Окисление сульфитов. «Ж. прикл. хим.», 1932, вып. 5. С. 509.
11. Miyamotos. — «Bull. Chem. Soc. Japan», 1927, 2, P.74.
12. Miyamotos.— «Bull. Chem. Soc. Japan», 1928, 3, P. 76.
13. Н.А. Горюнова, В.И. Павлов. Окисление водных растворов сульфита натрия положительными газовыми ионами водорода, гелия и кислорода. «Ж. орг. хим.», 1953, 8, 23, С. 1253.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XVII

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата·1972

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборнике представлены результаты исследований химических процессов, протекающих в различных многокомпонентных системах с участием воды. В частности, изучено поведение серы и селена в щелочных растворах, меди в кислых, ацетатов и карбонатов в спиртоводных смесях.

Ряд статей посвящен углубленной проработке ранее предложенных технологических схем, включающих экстракцию, сорбцию и автоклавное выщелачивание. Для идентификации и исследования твердых фаз, полученных в гидротермальных условиях, применялись современные физико-химические методы, в том числе спектроскопический.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников цветной металлургии и химической промышленности и может быть полезна студентам старших курсов соответствующих специальностей.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Е. А. Букетов (ответственный редактор),
Х. И. Байкенов (ответственный секретарь),
М. Н. Казов, М. З. Угорец

Buketov University
Created by free version of 2PDF

М. Н. КАЗОВ, Ю. М. СПИВАК,
З. И. ГРОМАКОВА, Р. А. КАЗОВА,
Е. А. БУКЕТОВ, Л. П. НИ, С. Ю. СЕНЮТА

УКРУПНЕННО-ЛАБОРАТОРНАЯ ПРОВЕРКА ГИДРОХИМИЧЕСКОГО АВТОКЛАВНОГО ЩЕЛОЧНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВ

В работах [1, 3] подробно описаны результаты исследований по автоклавному щелочному разложению фосфоритового концентрата, полученные в лабораторных условиях. Для проверки их в Институте металлургии и обогащения АН КазССР проведены укрупненно-лабораторные испытания на качающейся автоклавной установке.

Методика исследований и исходные материалы

Установка [2] состояла из следующих аппаратов (рис. 1). Автоклав емкостью 10 *л*, изготовленный из цельной поковки (сталь 20) с внутренним диаметром 150*мм*, высотой 500 *мм*, толщиной стенки 35 *мм*.

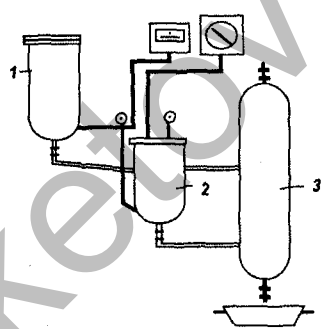


Рис. 1. Схема автоклавной установки: 1 – автоклав; 2 – фильтр-сепаратор; 3 – сборник растворов

Фильтр-сепаратор, представляющий собой газовый баллон, рассчитанный на давление 150 *атм*. Высота цилиндрической части корпуса 300 *мм*, сферической — 100 *мм*, объем 9,7*л*. В корпус фильтра-сепаратора вставлена решетка толщиной 30 *мм* для крепления фильтрующего элемента, состоящего из двух решеток толщиной 11 *мм*, в центре каждой из них имеется отверстие диаметром 20 *мм* для крепления.

Аппарат закрывается крышкой с манометром и патрубком для термопары. В сферическую часть фильтра-сепаратора также вварен патрубок для манометра, измеряющего температуру пульпы, давление над и под фильтрующим элементом и перепад давления во время фильтрации.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Сборник растворов емкостью 30 *л* выполнен из газового баллона высотой 1000 *мм*. В верхней части его имеется вентиль для выпуска сепаратного пара. Сосуд предназначен для сбора фильтрата с последующим выводом его из системы в специальные емкости. Все аппараты соединены толстостенными трубами с запорными вентилями и смонтированы на раме, которая приводится в колебательное движение от электромагнитного привода. Для лучшего перемешивания пульпы автоклав наклонен к вертикальной оси рамы под углом 30° и при раскачивании принимает последовательно вертикальное и почти горизонтальное положение. Автоклав и фильтр-сепаратор обогреваются спиральными электрообогревателями. Контроль и регулирование температуры в автоклаве осуществляются милливольтметром МРЩПр-54, в фильтре-сепараторе – электронным потенциометром ЭПД-12.

Перед загрузкой в автоклав твердое (фосфоритовый концентрат, кремнезем) и жидкое (щелочной раствор) смешивали в специальной емкости и подготовленную таким образом пульпу (шихту) заливали в автоклав. Началом экспозиции считался момент достижения заданной температуры. Пульпу обрабатывали в автоклаве при непрерывном перемешивании. По окончании выдержки суспензию выпускали в фильтр-сепаратор, где твердая и жидкая фазы разделялись. В процессе фильтрации фиксировались падение давления и снижение температуры во времени. Окончанием фильтрации считался момент прекращения поступления жидкого в емкость после сборника раствора. Количество неохлажденного фильтрата замеряли. Далее фильтр-сепаратор охлаждали, вскрывали и извлекали фильтрующий элемент с осадком. Влажный осадок количественно собирали, сушили при температуре 105°С, взвешивали и анализировали на содержание пятиокиси фосфора, двуокиси кремния, окиси натрия и окиси кальция. По мере необходимости фильтрат также анализировали.

Кристаллизацию фосфатов из щелочных растворов после автоклавного разложения фосфоритового концентрата проводили в металлическом кристаллизаторе емкостью 1 *л*, снабженном механической мешалкой. Термостатирование осуществлялось с точностью ±0,1° в термостате NBE.

Опыты по выщелачиванию фосфорита проводили с предварительно измельченным до -270 *меш* фосфоритовым концентратом Каратау следующего состава (%): P_2O_5 - 24,40; CaO - 40,38; MgO - 3,17; SiO_2 - 16,58; F - 2,20; Al_2O_3 - 1,55; Fe_2O_3 - 1,32; H_2O - 0,20; п. п. п.- 7,80.

Минералогическая и кристаллооптическая характеристики фосфоритового концентрата подробно описаны в работе [1].

Created by free version of 2PDF

Buketov University



Рис. 2. Фосфоритовый концентрат. Здесь и на рисунках 3, 4, 5·200, без анализатора.

Отметим лишь, что проба фосфоритового концентрата включала (рис. 2) фосфатные зерна оолитовой структуры, прозрачные, с изломанными контурами пластинчатые кристаллы кварца и бесформенные агрегаты дисперсных частиц.

В качестве добавки кремнезема использовали реактивную кремнекислоту (97,12% SiO_2) и кварцевый песок с содержанием 95,5% двуокиси кремния. Для приготовления щелочных растворов применяли едкий натр – технический и марки «ч».

Экспериментальная часть

Автоклавное разложение фосфоритового концентрата. Необходимым условием наиболее полного разложения фосфоритового концентрата является наличие на стенках автоклава плотного, свежеобразованного гарниссажа из продуктов реакции [3]. Для наращивания гарниссажа проведена серия опытов по синтезу натриево-кальциевого силиката (НКС) $Na_2CaSi_2O_6$ – основного соединения автоклавного шлама в процессе разложения фосфоритового концентрата. В лабораторных условиях в чистых автоклавах после 4-5 опытов по синтезу получался натриево-кальциевый гидросиликат (НКГС) – признак еще не совсем качественного гарниссажа. И только после 7-8 опытов синтезировался натриево-кальциевый силикат. Просмотром под микроскопом синтетического осадка, полученного в укрупненно-лабораторных условиях, установлено, что с первого же опыта образуются довольно правильные крупные (8-10 *мм)* сферолиты натриево-кальциевого силиката (рис. 3). Объяснить это можно тем, что еще до начала опытов по выщелачиванию фосфорита стенки автоклава были покрыты «чужим» гарниссажем. К началу опытов по выщелачиванию фосфоритового концентрата образовался довольно плотный, но неравномерный гарниссаж. Это вызвано несовершенством перемешивания пульпы: при раскачивании установки участок по образующей, по которому перемещалась пульпа, не покрывался гарниссажной пленкой. После четырех опытов по синтезу осадок на 90-95% состоял

Created by free version of 2PDF
Bukeov university

из натриево-кальциевого силиката и автоклавы были готовы к экспериментам. Результаты экспериментов по автоклавному щелочному разложению фосфоритового концентрата приведены в таблице 1.

Согласно кристаллооптическому анализу, основным соединением автоклавного шлама является натриево-кальциевый силикат (рис. 4.). Встречаются агрегаты с неровными мягкими краями («осиные гнезда»), что служит признаком неполного разложения исходного материала. В нашем случае максимальное извлечение фосфора в раствор составило 85% (табл. 1). Предполагаемое извлечение P_2O_5 (90%) не достигнуто из-за неравномерности гарниссажной пленки на стенках автоклава.

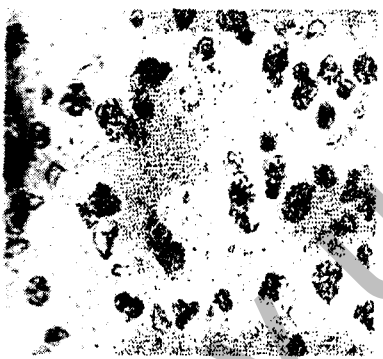


Рис. 3. Синтезированный натриево-кальциевый силикат.

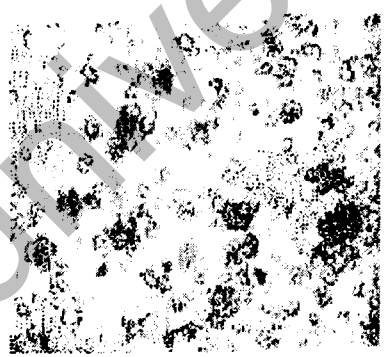


Рис. 4. Автоклавный шлам, полученный в результате обработки фосфоритового концентрата при оптимальных условиях.

Кристаллизация тринатрийфосфата из щелочных растворов автоклавного разложения фосфоритов. В результате разделения твердой и жидкой фаз после автоклавного разложения фосфоритового концентрата щелочные растворы получились довольно прозрачные и несколько вязкие: при фильтр-сепарации фильтрат не разбавляется, поэтому содержание в нем щелочи, двуокиси кремния и пятиокиси фосфора высокое (табл. 2).

Фильтрат количественно собирали и использовали для кристаллизации из него фосфатов. Щелочной раствор при транспортировке от установки к термостату в результате переохлаждения закристаллизовывался. Перед загрузкой в кристаллизатор фильтрат подогревали до температуры несколько выше опытной.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Таблица 1

Автоклавное выщелачивание фосфоритового концентрата (Т 270°, время обработки 1 *час*, концентрация раствора по окиси натрия 317 *г/л*, Ж:Т = 7:1, SiO_2:CaO = 3,0, крупность измельчения 0,056 *мм*)

Навеска, *г*		Щелочной раствор, *л*	Вес осадка, *г*	Состав раствора *после выщелачивания*, *г/л*			Извлечение P_2O_5, %
фосфорит	кварц			Na_2O	P_2O_5	SiO_2	
330	385	5	397,5	300,3	13,66	51,14	84,10
330	385	5	415,2	297,10	13,84	52,14	85,20
330	385	5	380,4	297,9	13,76	53,93	84,70

Как уже указывалось, концентрация Na_2O в растворах высокая (около 300 *г/л*). Этим можно объяснить нехарактерные кристаллографические формы двенадцативодного тринатрийфосфата, выпадающего из раствора при кристаллизации. Осадок после кристаллизации состоит из экзометричных с неровными контурами, иногда удлиненных, прозрачных кристаллов фосфата (рис. 5).

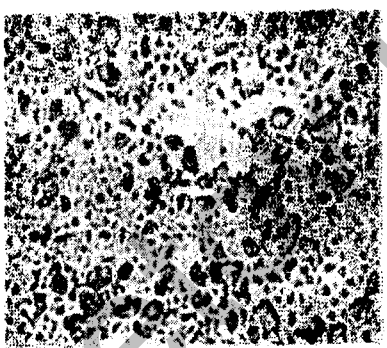


Рис. 5. Двенадцативодный тринатрийфосфат, полученный из щелочного раствора после автоклавного разложения фосфоритового концентрата.

Наиболее полно пятиокись фосфора в твердую фазу (90-93%) переходит при температуре процесса кристаллизации 10°С (табл. 2). При этом маточные растворы содержат 0,5-1,3*г/л* P_2O_5. Поскольку в оборотном растворе содержание пятиокиси фосфора до 1 *г/л*, то переохлаждение фильтрата в указанных условиях следует считать наиболее приемлемым способом очистки оборотных растворов от пятиокиси фосфора.

С увеличением глубины кристаллизации фосфата возрастает загрязненность его силикатным соединением. Для устранения примеси двуокиси кремния проведены опыты с перекристаллизацией осадков (табл. 2, опыты 5 и 6). Перекристаллизация тринатрийфосфата проводилась при температуре 25°С (условия, при которых интенсифицируется накопление в осадках двуокиси кремния).

Created by free version of 2PDF

Таблица 2

Кристаллизация двенадцативодного тринатрийфосфата из щелочного раствора (время выдержки 1 *час*, количество загружаемого раствора – 1 *л*

№ опыта	T, °C	Загружаемый фильтрат, *г/л*			Маточный раствор, *г/л*			Твердая фаза, %				Извлечение P_2O_5, %
		Na_2O	P_2O_5	SiO_2	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	H_2O	
1	40	304,0	12,56	51,85	294,0	8,68	51,73	25,10	17,82	2,00	55,08	42,27
2	36	297,7	13,22	47,57	283,7	4,52	46,49	26,40	16,40	2,04	55,16	65,73
3	36	305,1	13,80	72,14	290,4	3,32	70,49	26,82	18,70	3,02	55,49	69,57
4	36	288,6	11,88	43,43	275,4	3,47	42,26	24,60	15,62	2,27	57,51	71,00
5	10	290,8	12,24	44,84	271,4	1,29	41,83	26,25	14,80	4,07	54,88	89,46
6	10	295,4	7,64	42,00	281,8	0,57	39,60	27,30	14,20	4,82	53,68	92,54

Таблица 3

Перекристаллизация двенадцативодного тринатрийфосфата из щелочного раствора (время выдержки 1 *час*, температура 25 °С, Ж:Т в пульпе 10:1)

Тринатрийфосфат, %								Маточный раствор, *г/л*			Извлечение P_2O_5, %
загруженный				полученный							
Na_2O	P_2O_5	SiO_2	H_2O	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	H_2O	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	
27,3	14,2	4,82	53,68	24,8	18,69	0,04	56,27	14,44	4,48	4,80	68,50
26,25	14,8	4,07	54,88	25,6	18,47	0,03	55,90	12,2	4,44	4,06	70,00

Из данных экспериментов по перекристаллизации фосфата, приведенных в таблице 3, следует, что в результате перекристаллизации получается практически чистый по двуокиси кремния двенадцативодный тринатрийфосфат.

Выводы

1. Укрупненно-лабораторные испытания, проведенные на качающейся установке, подтвердили лабораторные данные для процессов автоклавного щелочного разложения фосфоритового концентрата.

2. Результаты исследований по кристаллизации тринатрийфосфата из щелочных растворов после автоклавного разложения фосфоритового концентрата аналогичны данным, полученным при кристаллизации фосфатов из синтетических растворов.

Bukeov University
Created by free version of 2PDF

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Н. Казов, Г.Л. Ахметова, Р.А. Казова, Е.А. Букетов. Автоклавное разложение каратауского фосфоритового концентрата щелочными растворами в присутствии кремнезема. В сб. «Гидрохимический автоклавный щелочной способ переработки фосфоритов». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1989.

2. В.Д. Пономарев, Л.П. Ни и др. Крупно-лабораторная проверка процесса выщелачивания усовершенствованного гидрохимического способа переработки нефелиновых пород. В сб. «Химия и химическая технология». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1962.

3. Г.Л. Ахметова, М.Н. Казов, С.Ф. Ахметов. О роли автоклавного гарниссажа в процессе щелочного разложения фосфоритового концентрата. В сб. «Гидрохимический автоклавный способ переработки фосфоритов». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1969.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

М. З. УГОРЕЦ, К. Т. РУСТЕМБЕКОВ,
К. М. АХМЕТОВ, Е. А. БУКЕТОВ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ СО ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

Известно, что сера способна растворяться в щелочных растворах [1]. Однако этот процесс подробно не изучен. Установлено, что с повышением концентрации щелочи возрастает растворяющая способность раствора по отношению к сере. При этом образуются полисульфиды и тиосульфаты щелочного металла.

В литературе отсутствуют сведения об исследовании взаимодействия серы со щелочными растворами методом дифференциально-термического анализа. Изучение подобных гетерогенных реакций с участием твердых и жидких фаз может осветить некоторые детали химизма процесса и представляет большой интерес для теории термографии.

Ранее нами исследованы термические превращения в элементарной сере с помощью количественного ДТА и получены их основные термохимические и кинетические параметры [2]. В настоящей работе рассмотрены термохимия и кинетика взаимодействия серы с водно-щелочными растворами методом ДТА.

Методика исследования. Взаимодействие элементарной серы марки «ос.ч. 16-5» с водно-щелочными растворами исследовано в интервале концентраций едкого натра 1,98-5,70 *н* до температуры 200°С. Опыты проводили в ячейках-автоклавах из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т с использованием приставки к программному регулятору температуры ПРТ-1000М. Рабочий объем каждой ячейки 1,5 *мл*.Для опытов брали 0,7 *мл* раствора и 0,7 *г* серы (условное отношение масс 1 : 1). Растворы едкого натра готовили по общепринятой методике и хранили в полиэтиленовых банках. Термограммы записывали с помощью пирометра ФРУ-4 с использованием хромелькопелевой термопары при скоростях нагревания 2,4 и 6 *град/мин.* При каждом условии снято не менее 2-3 термограмм.

Термографическим анализом установлено, что сера в воде не растворяется. На термограммах суспензии серы с дистиллированной водой наблюдаются те же три эндотермических эффекта, которые характерны для элементарной серы [2]. Для калибровки площади термического эффекта в наших опытах использовали термический эффект по-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

лиморфного превращения серы в воде, что позволяет максимально приблизиться к условиям эксперимента (табл. 1).

Таблица 1

Результаты опытов по калибровке площади термического эффекта (навеска серы 0,7 *г*, объем раствора 0,7 *мл*, $t_{превр}$ = 95,6°, $Q_{превр}$ = 2,7 *ккал/кг* [3])

№ опыта	Скорость нагревания, *град/мин*	Температура, °С		Площадь, *град·сек*	Коэффициент пропорциональности, *кал/град·сек*
		$t_{нач}$	$t_{пика}$		
244	2,23	100	101	35,77	0,0528
247	2,11	100	102	38,44	0,0492
168	4,11	100	104	42,51	0,0445
180	4,39	102	106	42,85	0,0441
218	3,90	100	102	42,85	0,0441
245	5,75	99	103	44,09	0,0429
246	5,73	99	103	38,53	0,0491

Средний коэффициент пропорциональности *K* между площадью эффекта и теплотой процесса полиморфного превращения серы в воде независимо от скорости нагревания составил 0,0476 *кал/град·сек* ± 6,8%. Этим коэффициентом пропорциональности мы воспользовались для оценки теплоты взаимодействия серы со щелочными растворами. Величины энергии активации и порядка реакции оценивали по методу Киссингера [4, 5]. Применение метода Г.О. Пилояна и О.С. Новиковой [6] к оценке кинетики процесса не имело успеха.

Продукты взаимодействия после ДТА анализировали на различные формы растворенной серы по известной методике [7], включающей определение сульфид-, полисульфид-, тиосульфат- и сульфит-ионов.

Результаты исследования и их обсуждение

Взаимодействие элементарной серы со щелочными растворами на термограммах отражается в виде двух экзо- и двух эндотермических эффектов (рис. 1). При концентрации щелочи выше 8 *н* первый экзоэффект раздваивается. Два эндотермических эффекта соответствуют полиморфному превращению ромбической серы в моноклинную ($t_{пика}$101-106°С) и ее плавлению ($t_{пика}$113-118,5°С) [2]. Экзоэффекты на термограммах, видимо, являются следствием химического взаимодействия серы со щелочными растворами, так как на кривых нагревания серы на воздухе они отсутствуют, и сера, по данным химического анализа, переходит в раствор. Расчеты показывают, что имеющейся щелочи во всех случаях недостаточно для полного растворения серы. В связи с

Bukejov University
Created by free version of 2PDF

этим наличие второго экзоэффекта ($t_{пика}$115-118°С), небольшого по величине, можно объяснить растворением некоторого дополнительного количества серы, вызванным повышенной реакционной способностью расплавленной серы. Первый экзоэффект представляет наибольший интерес. В дальнейшем речь идет только о нем.

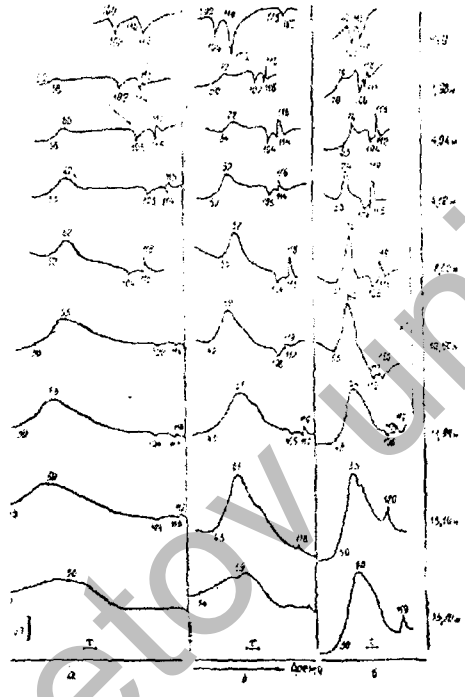


Рис. 1. Термограммы взаимодействия серы с водно-щелочными растворами для концентрации едкого натра до 15,70*н* при разных скоростях нагревания: *а* – 2,3*град/мин*; *б* – 4,0*град/мин*; *в* – 6,2 *град/мин*; τ – интервал времени = 2,5*мин*; ΔТ – разность температуры - 1°.

Растворы после некоторых опытов, проведенных до температур 95, 150 и 200°С при скорости нагревания ~ 4 *град/мин,* были проанализированы на присутствие различных форм серы. Визуально наблюдали изменение цвета раствора от желтого до темно-коричневого. Растворы имели запах сероводорода. Во всех случаях в них обнаружен только тиосульфат- и полисульфид-ион.

Полученные данные позволяют констатировать следующее. Количество серы в растворе в зависимости от температуры (от 95-200°С) различается мало. Следовательно, основная масса серы переходит в раствор до плавления, а именно в ходе первого экзоэффекта. С повы-

Buketov University

Created by free version of 2PDF

шением концентрации щелочи содержание в растворе тиосульфатной и полисульфидной серы увеличивается.

Таблица 2

Температура и время взаимодействия серы со щелочными растворами (средние данные двух-трех термограмм)

Концентрация NaOH, *н*	Температура (°С) и время (*мин*) при скоростях нагревания *(град/мин)*									Среднее отклонение, *град*
	2,3			4,0			6,2			
	$t_{нач}$	$t_{пика}$	τ	$t_{нач}$	$t_{пика}$	τ	$t_{нач}$	$t_{пика}$	τ	
1,98	63,0±3,0	70,5±2,5	5,79	68,2±0,6	75,6±0,9	3,56	7,00±0,0	79,5±0,5	2,47	1,3
4,04	56,5±1,5	65,0±1,0	6,60	64,5±0,5	73,0±1,0	3,72	63,5±0,5	74,5±0,5	3,24	0,8
6,12	51,5±1,5	61,5±0,5	7,96	56,8±0,6	66,8±1,0	4,83	63,5±0,5	73,5±0,5	3,31	0,8
8,02	50,5±1,5	61,5±0,5	8,51	55,0±0,4	67,5±0,8	5,75	60,0±1,0	72,5±1,5	3,55	1,0
10,50	38,5±0,5	53,0±0,5	17,27	45,4±1,1	61,0±0,4	11,22	51,5±1,5	68,5±0,5	5,49	0,7
11,99	37,5±1,5	52,5±0,0	20,43	41,8±0,8	59,8±1,3	12,23	49,1±2,0	766,5±1,8	6,58	1,4
13,10	31,0±2,0	50,0±0,5	21,82	38,8±2,2	58,2±1,8	13,52	41,0	65,0	8,62	1,5
15,70	32,0±0,0	56,0±0,0	25,94	35,0±1,0	56,5±2,5	15,84	37,0±1,0	60,0±0,0	11,53	0,8
$\delta_{средн.}$, с°	1,4	0,6	-	0,9	1,2	-	1,0	0,8	-	1,0

Воспроизводимость в параллельных опытах хорошая. Взаимодействие серы с растворами едкого натра можно представить суммарной реакцией

$$2(n+1)S + 6NaOH \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2Na_2S_n + 3H_2O,$$

где *n* – число атомов серы в полисульфиде. Эта величина меняется от ~2,5 до ~4 в пределах концентрации щелочи 1,98-13,10 *н*.

Установлено, что при взаимодействии серы с раствором едкого натра температура понижается с повышением концентрации последнего. В таблице 2 приведены средние значения температуры начала и пика эффекта, их отклонения и продолжительность взаимодействия серы со щелочью.

На рисунке 2 изображены кривые зависимости температуры взаимодействия серы с раствором щелочи от концентрации NaOH. На этих кривых при концентрациях едкого натра 6-8 *н* наблюдается перелом, который, видимо, можно объяснить резким изменением некоторых физических свойств (вязкость, плотность и др.) раствора в данных пределах концентрации щелочи, соответствующих так называемой границе полной сольватации (ГПС). Аналогичное явление свойственно и для зависимости температуры дегидратации гидроокиси меди в щелочных растворах от концентрации [8].

Площадь эффекта находится в прямой зависимости от концентрации щелочи и имеет тенденцию к уменьшению с повышением скорости нагревания. Средние значения площадей термического эффекта и их разброс представлены в таблице 3.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Таблица 3

Площади термического эффекта (*град·сек*) на термограммах серы в водно-щелочных растворах

Скорость нагревания, *град/мин*	Площадь эффекта полиморфного превращения, *град·сек*	Концентрация едкого натра, *н*								
		1,98	4,04	6,12	8,02	10,50	11,99	13,10	15,70	δ сред., %
6,2	41±7	25±1	67±6	131±11	202±7	419±2	605±10	694±3	917±12	6,6
4,0	43±0,3	23±31	43±22	119±15	242±2	478±5	689±6	848±11	581±1	1,04
2,3	37±4	37±4	73±1	163±5	161±16	615±2	737±2	631±19	750±12	7,6
δ сред., %	3,8	3,8	9,7	10,3	8,3	3,0	6,0	11,0	8,3	8,5/8,2

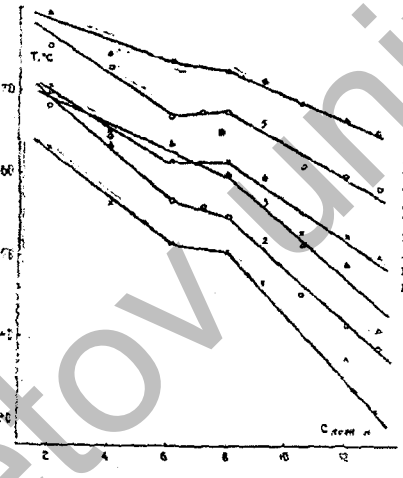


Рис. 2. Температуры начала и пика эффекта взаимодействия серы с растворами едкого натра в зависимости от концентрации: 1,4 — при скорости нагревания 2,3 град/мин; 2,5 — при 4,0 град/мин; 3, 6 — при — 6,2 град/мин.

Общее среднее отклонение величины площади эффекта для различных скоростей нагревания не превышает ±8,5%. Наибольшее отклонение (16%) при 1,98 *н* щелочи свидетельствует о погрешности измерения очень малых площадей на термограммах. Увеличение площади эффекта при повышении концентрации щелочи объясняется тем, что с увеличением мольной доли NaOH в растворе в реакцию вступает большее количество реагирующих веществ. Об этом свидетельствует и увеличение продолжительности взаимодействия.

По данным ДТА и химического анализа можно рассчитать теплоту процесса в пересчете на растворенную серу.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

$_{NaOH}$, *н*	1,98	4,04	6,12	8,02	10,50	11,99	13,10
Q, ккал/г-атом	0,52	0,57	0,95	1,50	1,99	2,57	2,43
E,ккал!моль	19,24	19,46	17,08	18,09	13,37	12,56	11,60

Как видно, величина теплоты взаимодействия увеличивается с повышением концентрации едкого натра. Характер этой зависимости изображен на рисунке 3. Такое изменение можно связать с увеличением полисульфидности при повышении концентрации. По найденному значению теплоты реакции взаимодействия и $\Delta H°_{298}$ образования воды и ионов $S_2O_3^{2-}$, OH^- [9] рассчитаны величины энтальпии образования S_3^{2-} и S_4^{2-} ионов, которые составляют 6,4 и 2,2 *ккал/моль,* соответственно. Они несколько отличаются по абсолютным значениям от справочных (6,8 и 6,4 *ккал/моль).* Последовательным образованием полисульфидов с различным числом атомов серы и объясняется раздвоение первого экзоэффекта на термограммах выше 8 *н* концентрации щелочи.

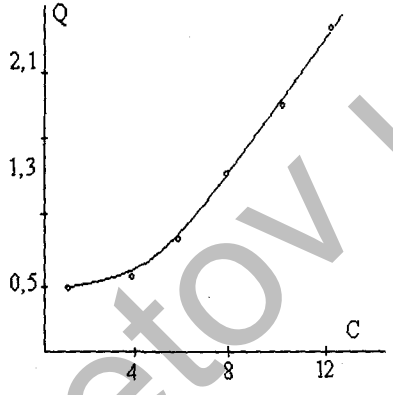


Рис. 3. Теплота взаимодействия серы со щелочным раствором (Q, *ккал/г-атом*)в зависимости от концентрации последнего (С $_{NaOH}$, *н*)

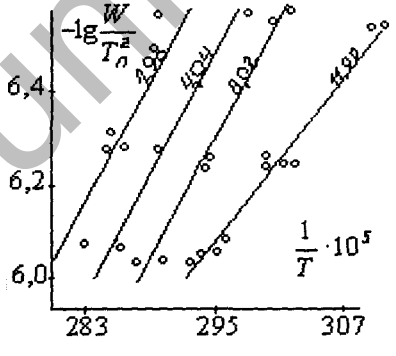


Рис. 4. Зависимость $\lg\frac{W}{T_n^2}$ от обратной абсолютной температуры взаимодействия серы со щелочными растворами разных концентраций.

Расчет энергии активации по Киссингеру иллюстрируется рисунком 4; рассчитанные величины изменяются от 19,2 до 11,6 *ккал/моль* в пределах концентраций едкого натра 1,98-13,10 *н*. Закономерное изменение этой величины при относительном постоянстве (около 1,53) порядка реакции по твердому бесспорно свидетельствует о различиях в механизме реакции с изменением концентрации едкого натра.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Выводы

1. С помощью количественного ДТА и химического анализа изучено взаимодействие элементарной серы со щелочными растворами в интервале концентраций едкого натра 1,98-15,70 *н* при температурах до 200°С.

2. Установлено, что это взаимодействие протекает с тепловыделением и на термограммах отражается в виде экзотермического эффекта.

3. Определена температура взаимодействия, которая понижается с повышением концентрации щелочи.

4. Продуктами взаимодействия являются тиосульфат и полисульфид натрия. Их количество увеличивается с повышением концентрации щелочи. Число атомов серы в полисульфиде меняется от 2 до 4.

5. Определена теплота процесса – от 0,52 до 2,57 *ккал/г-атом* для растворов едкого натра концентрацией 1,98-11,99*н*. Рассчитаны энтальпии образования S_3^{2-} и S_4^{2-} ионов, которые составляют 6,4 и 2,2 *ккал/моль*, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schulek E., Koros E., Maros L. – «Acta Chim. Hung», 1956, 10, P. 291.
2. М.З. Угорец, Е.А. Букетов, К.Т. Рустембеков. О термических превращениях в элементарной сере. В сб. «Термические процессы в технологии цветных металлов». Алма-Ата, «Наука» КазССР. 1970, С. 45.
3. В.М. Лекае, Л.Н. Елкин. Физико-химические и термодинамические константы элементарной серы. М., Изд-во МВ и ССО СССР. 1964, С. 215.
4. М.З. Угорец, Е.А. Букетов. О термографическом изучении кинетики химических реакций. В сб. «Комплексное использование руд цветных и редких металлов Центрального Казахстана». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1969, С. 3.
5. H.E. Kissinger. – «Anal. Chem.», 1957, 29, № 11, P. 1702.
6. О.С. Новикова, Г.О. Пилоян. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации. «Ж. неорг. хим.», 1967, т. 12, № 3, С. 602.
7. Г. Шарло. Методы аналитической химии. М., «Химия», 1969. С. 999.
8. Е.А. Букетов, М.З. Угорец, К.М. Ахметов. Гидратированная окись меди. Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1971.
9. Термические константы веществ. Справочник под ред. В.П. Глушко и др. М., ВИНИТИ АН СССР, 1965, вып. I; 1966, вып. II.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Х. И. БАЙКЕНОВ, Е. А. БУКЕТОВ,
С. Е. ДЮСЕМБАЕВА., Н. К. ИЛЮСИЗОВ

ЭКСТРАКЦИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЛАНТАНИДОВ И ТОРИЯ НАФТЕНОВЫМИ КИСЛОТАМИ*

Экстракция металлов карбоновыми и нафтеновыми кислотами протекает по так называемому механизму «потери сродства к воде», т. е. с образованием соединений малорастворимых в воде и хорошо растворимых в органических растворителях

$$MeA_n + nHR \rightarrow MeR_n + nHA, \quad (1)$$

где R – анион н афтеновой кислоты $C_xH_yCOO^-$. Катион растворенной соли может замещать протон карбоксильных групп. Равновесие системы (1) определяется уравнением

$$K=[MeR_n] \cdot [H^+]^n / [Me^{n+}] \cdot [HR]^n, \quad (2)$$

из которого следует, что

$$[MeR_n]/ [Me^{n+}] = D = k[HR]^n/[H^+]^n. \quad (3)$$

Логарифмируя уравнение, получаем

$$lgD = lgk+lg[HR]-n\ pH, \quad (4)$$

где D – коэффициент распределения; k – константа; n – валентность катиона.

Для лантанидов уравнение (4) преобразуется

$$lgD = lgk+3lg[HR]-3pH. \quad (5)$$

При постоянной концентрации нафтеновых кислот в органической фазе уравнение (5) преобразуется в

$$lgD \approx k'+3pH. \quad (6)$$

Логарифм коэффициента распределения металла между органической и водной фазами зависит от pH равновесной водной фазы и выражается прямой с угловым коэффициентом, равным валентности лантанид-катиона.

Настоящая статья посвящена исследованию распределения лантанидов и тория между органической и водной фазами при экстракции нафтеновыми кислотами, а также влияния различных факторов на коэффициент распределения. Методика описана ранее [1].

Влияние продолжительности экстракции наблюдали при температуре 20°С и отношении водной и органической фаз 4:1. Данные по распределению лантана, празеодима, неодима, самария, гадолиния, иттрия, диспрозия и тория между органической и водной фазами показыва-

* Использование нафтеновых кислот в качестве экстрагента для извлечения р.з.э. и тория подробно описано в статье [1].

Created by free version of 2PDF
Buketov University

ют, что равновесие системы для всех этих металлов устанавливается при контакте фаз в течение 5 *мин.*

Влияние концентрации нафтеновой кислоты на экстракцию лантанидов и тория наблюдали при концентрации нафтеновых кислот в керосине от 10 до 100% (табл. 1).

Таблица 1

Распределение р.з.э. и тория между органической и водной фазами в зависимости от концентрации нафтеновой кислоты

(O:B = 1:4, время экстракции 5 *мин*, t = 20°C)

C[HR], %	pH равновесная	Равновесная концентрация, *г/л*		Коэффициент распределения *D*
		Водной фазы	Органической фазы	
Экстракция р.з.э.				
10	4,20	19,45	22,0	1,13
30	3,75	19,05	23,60	1,24
50	3,50	18,90	24,20	1,28
70	3,35	19,70	21,00	1,068
90	3,30	19,74	20,84	1,058
100	3,20	19,81	20,56	1,034
Экстракция тория				
10	1,60	1,07	0,14	0,15
30	1,60	1,07	0,14	0,15
50	1,35	1,07	0,14	0,15
70	1,35	1,08	0,093	0,086
90	1,25	1,09	0,04	0,04
100	1,20	1,1	0	0

Данные опытов свидетельствуют, что с увеличением концентрации нафтеновых кислот, т. е. вязкости органической фазы, экстракция уменьшается. Однако, увеличивая содержание нафтеновой кислоты в органической фазе, равновесную концентрацию водородных ионов в водной фазе трудно поддерживать постоянной.

Влияние pH равновесной водной фазы изучали в интервале pH, равном 1-4. Кислотность в среде задавали добавлением раствора аммиака. Температура и соотношение органической и водной фаз во всех опытах были постоянными. Данные экспериментов, характеризующие извлечение металлов из водных растворов в 1 *М* растворы нафтеновых кислот в керосине в зависимости от pH равновесной фазы, показывают, что для полуэкстракции тория pH равен 1,65, а для полуэкстракции лантанидов – 3,30-3,55 (рис. 1). Извлечение металлов в органическую фазу резко увеличивается при значении pH, близком к началу выделения гидроокиси. Коэффициенты распределения лантанидов и тория между органической и водной фазами возрастают. Тангенс угла наклона кривых

Created by free version of 2PDF

Buketov University

на рисунке 1, показывающих зависимость *lgD*-pH, для тория равен ≈ 4, а для лантанидов ≈ 3. Большой интервал значения pH полуэкстракции тория и лантанидов позволяет эффективно разделять эти металлы. Так, при pH, равном 1,9, из 1 *M* раствора нафтеновой кислоты в керосине в одну стадию извлекается ~38% тория и ~4% лантанидов (рис. 2).

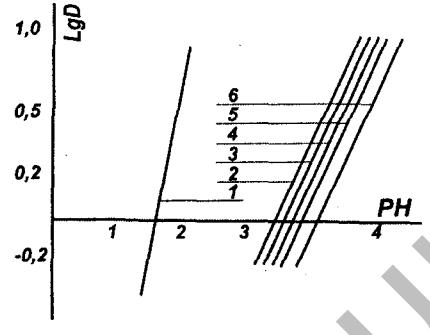


Рис. 1. Коэффициент распределения лантанидов и тория между водной и органической фазами в зависимости от pH равновесной водной фазы. *1* – торий; *2* – самарий; *3* – гадолиний; *4* – празеодим; *5* – неодим; *6* – лантан.

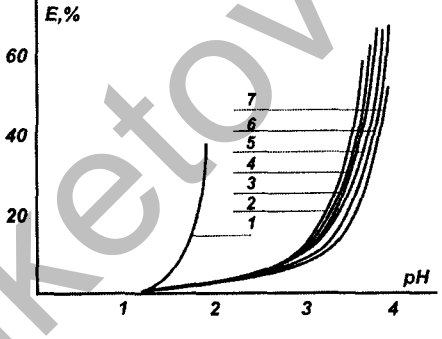


Рис. 2. Извлечение лантанидов и тория в 1М раствор нафтеновой кислоты в зависимости от pH водной фазы. *1* – торий; *2* – самарий; *3* – гадолиний; *4* – празеодим; *5* – неодим; *6* – лантан.

Процесс экстракции металлов карбоновыми кислотами протекает по механизму протонно-катионного обмена, т. е. зависимость логарифма коэффициента распределения от равновесного значения pH водной фазы выражается прямой с углом наклона, равным заряду экстрагируемого иона [2,3]. Разница в pH полуэкстракции (для Th - 1,65, а для лантанидов~4) позволяет разделить торий и лантаниды. Для системы La-Th коэф-

Buketov university
Created by free version of 2PDF

фициент разделения при pH = 0,7 равен 12,8, а для системы Sm-Th с увеличением концентрации металлов в водной фазе pH полуэкстракции уменьшается. Данные экспериментов позволили рассчитать константы экстракции в соответствии с уравнением реакции (2) и pH полуэкстракции (табл. 2).

Таблица 2

Константы экстракции и pH полуэкстракции

Ион металла	$-\lg K_{экс}$	pH	Ион металла	$-\lg K_{экс}$	pH
La^{3+}	11,43	3,55	Sm^{3+}	10,71	3,25
Pr^{3+}	11,27	3,45	Gd^{3+}	11,55	3,30
Nd^{3+}	10,86	3,40	Th^{4+}	9,51	1,65

Константы экстракции K в ряду La-Sm увеличиваются для элементов цериевой подгруппы, pH полуэкстракции в этом ряду уменьшается. Эти данные согласуются с известными исследованиями [4]. Константа экстракции гадолиния уменьшается; по величине pH полуэкстракции он должен находиться между неодимом и самарием. Для тория величина константы экстракции соответствует данным [5]. Величины pH полуэкстракции для изученных металлов отличаются от приведенных исследований, производимых с металлами малой концентрации,– от $1{,}10^{-11}$ до 10^{-3} *г-ион/л.*

Эффективным методом, позволяющим непосредственно установить наличие связи между металлом и функциональной группой в органической фазе, является ИК-спектроскопия [6, 7, 8, 9, 10]. При замещении протонов карбоксильных групп – COOH металлами в спектрах поглощения солей карбоновых кислот наблюдается смещение частот колебаний и формы полос поглощения в области частот поглощения ионизированных (1560-1610 $см^{-1}$) и неионизированных (1690-1720 $см^{-1}$)карбоксильных групп [5]. При гидратации молекул солей карбоновых кислот в спектрах поглощения появляются частоты (3100-3600 $см^{-1}$), соответствующие области поглощения OH-валентных связей молекул воды [9]. Появление полос поглощения в ИК-спектрах нафтенатов лантанидов, снятых в области 400-3600 $см^{-1}$ говорит о наличии полос симметричных и антисимметричных валентных колебаний (1420-1535 $см^{-1}$ и 1420-1565 $см^{-1}$) карбоксильной группы, связанной с лантанид-катионом. Колебания в спектрах поглощения нафтенатов лантанидов в области частот 3100-3600 $см^{-1}$ объясняются гидратацией молекул нафтенатов. Равновесие системы устанавливается в течение 5 *мин.* Увеличение времени не влияет на процесс. Изменение концентрации нафтеновых

Created by free version of 2PDF
Buketov University

кислот в органической фазе от 0 до 50% приводит к увеличению коэффициентов распределения металлов, но при еще большем увеличении концентрации вследствие уменьшения диссоциации нафтенатов в органическом растворителе образуется эмульсия и извлечение снижается.

Оптимальные условия для экстракции тория и лантанидов такие: концентрация нафтеновых кислот – до 50%, отношение органической и водной фаз – 1:4, время – 5 *мин,* температура – до 25°С. Извлечение тория проходит при pH ~ 2,0, лантанидов ~ 4,0.

Выводы

1. Исследовано влияние продолжительности, температуры, концентрации нафтеновой кислоты, pH равновесной водной фазы на процесс экстракции тория и лантанидов.

2. Свойство металлов экстрагироваться в органическую фазу при различных значениях pH равновесной водной фазы можно эффективно использовать для их разделения.

3. Установлены основные параметры процесса экстракции тория и лантанидов нафтеновыми кислотами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.К. Илюсизов, Х.И. Байкенов, С.Е. Дюсембаева, З.Д. Ундасынова. Экстракция суммы редкоземельных элементов и тория нафтеновыми кислотами. Наст. сб., С. 169.

2. Э.Н. Мерник, М.Д. Ивановский, В.Ф. Борбат. Изучение экстракции урана, тория и сопутствующих элементов монокарбоновыми кислотами. «Радиохимия», 1966, т. 8, № 6, С. 705.

3. Карльсон, Квотти, Мерфи и др. Материалы Международной конфер. по мирному использованию атомной энергии. Л., Госхимиздат, 1958.

4. Р.А. Алекперов. Экстракция цериевых р.з.э. нафтеновыми кислотами. В сб. «Исследования в области неорганич. и физич. химии и их роль в хим. промышленности». Баку, Изд-во АзИНТИ, 1969, С. 51.

5. Н.Г. Эфендиева. Исследование условий образования и экстракции нафтенатов урана, тория и р. з. э. Автореф. дисс. Баку, Изд-во Азерб. гос. ун-та, 1970.

6. Е. Курода. Инфракрасные спектры двухвалентных медных солей нормальных жирных кислот. «Нихон Качаку Дзассио», 1962, т. 82, № 12. Перевод ВИНИТИ. М., 1964, № 36967/3.

7. Мацура, Фунакоси. Металлические мыла, их структуры и свойства. «Качаку Коренки», 1957, т. 11, № 12. Пер. ВИНИТИ. М., 1959. №10242/9.

8. Л.Л. Шевченко. Инфракрасные спектры солей и комплексных соединений карбоновых кислот и некоторых их производных. «Успехи химии», 1963, т, 32, вып. 4, С. 457.

Created by free version of 2PDF

Buryat University

9. М.И. Копыленко, Э.Д. Кривелева. Состав и свойства карбоксилатов некоторых металлов. В сб. «Новые исследования в цветной металлургии и обогащении». Л., Изд-во ЛГИ, 1969, С. 11.

10. Г.В. Иллювиева, Э.Д. Кривелева, М.И. Копыленко, Л.А. Талько. Исследование состава нафтенатов цветных металлов. «Изв. вузов Цветная металлургия», 1969, № 5, С. 32.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

Н. Н. СУХАНОВА, Е. А. БУКЕТОВ

ЭКСТРАКЦИЯ Fe(III) СМЕСЬЮ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЛКИЛФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Развитие методов жидкостной экстракции в металлургии цветных металлов в настоящее время лимитируется высокой стоимостью экстрагентов. Нами были предприняты поиски более дешевого источника сырья для получения алкилфосфорных кислот как экстрагентов для извлечения катионов многих металлов, для чего проверена возможность получения экстрагента на основе кубового остатка от перегонки спиртов, являющегося отходом производства. Кроме спиртов C_{10}-C_{16} (33%) остаток содержал углеводороды, ацетали, жирные кислоты и их эфиры.

По данным [1], диалкилпирофосфорный экстрагент (ЭИР-2), полученный из промышленной смеси высших спиртов и углеводородов (исходный продукт содержал 50-60% алифатических спиртов C_5-C_{22}), обладает высокими технологическими свойствами и, в отличие от индивидуальных диалкилпирофосфатов (ДАПФ), большей устойчивостью – до года. ДАПФ, синтезированные из спиртов фракции C_{10}-C_{15}, экстрагируют металлы лучше, чем ДАПФ от фракций спиртов C_5-C_9 и C_{16}-C_{22} (100% против 85-90%), Извлечение металлов неочищенным экстрагентом, полученным из всей смеси спиртов, составляет 75-83% в результате присутствия в нем компонентов кубового остатка фракционной разгонки (15%).

Таким образом, содержащиеся в кубовом остатке спирты C_{10}-C_{16} наиболее подходят для получения эффективного экстрагента. Однако возможность отрицательного влияния других компонентов кубового остатка вызвала необходимость изучения технологических свойств полученного нами продукта и химизма экстрагирования.

Получение экстрагента. Алкилфосфорные кислоты (АФК) синтезировали по известной реакции между спиртами и пятиокисью фосфора при температуре не выше 45°С. Для высших спиртов эта реакция протекает с образованием преимущественно диалкилпирофосфатов, обладающих наибольшей экстракционной способностью. В качестве разбавителя применяли очищенный керосин. Концентрацию полученной смеси АФК устанавливали титрованием 0,2 *н* NaOH в присутствии смешанного индикатора:

0,6 *г* фенолфталеина и 0,1 *г* метилового красного в 100 *мл* спирта [2].

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Экстракционные свойства полученной смеси АФК, именуемой в дальнейшем АФК-КО, изучали в зависимости от извлечения ионов Fe(III) из сернокислых растворов. Результаты экстракции оценивали по коэффициенту распределения Fe(III) между органической и водной фазами. Содержание железа в водных растворах определяли колориметрическим роданидным методом. Количество свободной серной кислоты устанавливали титрованием ее раствором щелочи после связывания Fe(III) во фторидный комплекс. Содержание железа и фосфора в органических растворах определяли, разлагая последние при нагревании смесью азотной и серной кислот, после чего вели анализ обычными методами.

Сопоставление экстракционных свойств АФК-КО и ЭИР-2 при извлечении ими железа в одинаковых условиях показало их идентичность: коэффициенты распределения железа и максимальная емкость экстрагентов практически одинаковы. АФК-КО выгодно отличается от ЭИР-2 быстрым разделением фаз (последний образует стойкие эмульсии). Равновесие экстракции устанавливается за несколько минут.

Химизм экстракции. После экстракции железа концентрация H^+-ионов в водных растворах повышается эквивалентно количеству ионов железа, переходящих в органическую фазу. И, наоборот, при воздействии на экстракт крепких растворов кислоты количество ионов железа, переходящих в водный раствор, эквивалентно увеличению количества свободных АФК в органической фазе. Эти явления объясняются преобладанием катионного химизма экстрагирования. Что касается двухосновных кислот, то это не дает ответа на вопрос о составе экстрагируемого комплекса, так как возможно образование кислых солей.

Теоретически при полном замещении ионов водорода ионами трехвалентного железа максимальная емкость однонормального раствора АФК равна грамм-эквиваленту последнего, т.е. 18,6 *г/л,* что для двухосновных кислот отвечает молярному отношению АФК : Fe = 1,5. Экспериментально полученное (но не предельное) насыщение экстрагента железом равно 17 *г/л* с отношением АФК : Fe = 1,64.

Следует полагать, что полученные на основе кубового остатка смеси АФК состоят в основном из диалкилпирофосфатов, потому что емкость экстрагента, близкая к теоретической, возможна лишь при отсутствии полимеризации, характерной для моно- и диэфиров ортофосфорной кислоты. Это подтверждается также результатами определения основности АФК-КО и содержания в них фосфора.

Отношение АФК : F = 1,64 свидетельствует о том, что при определенных условиях наиболее вероятным является образование соедине-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

ния $Fe_2(R_2P_2O_7)_3$ в соответствии с суммарной реакцией

$$Fe_B^{3+} + 1{,}5\ H_2R_2P_2O_{7o} \leftrightarrow 0{,}5\ Fe_2(R_2P_2O_7)_3 + 3H_B^+ \qquad (1)$$

с константой экстракции

$$K = [Fe_2(H_2R_2P_2O_7)]_0^{0.5} \cdot [H^+]_в^3 \ / \ [Fe^{3+}]_в \cdot [H_2R_2P_2O_7]_0^{1,5} \qquad (2)$$

Для моноэфиров реакция протекает аналогично, если не учитывать их склонности к ассоциации

$$Fe^{3+} + 1{,}5\ H_2RPO_4 \leftrightarrow 0{,}5\ Fe_2(RPO_4)_{3o} + 3H_в^+. \qquad (3)$$

Для подтверждения высказанных соображений состав экстрагируемого комплекса железа был определен методом сдвига равновесия [3]. Логарифмируя уравнение константы экстракции и введя в него коэффициент распределения железа, после некоторых преобразований получим уравнение

$$\lg E = A + n \lg[HA]_0 \qquad (4)$$

где A – постоянная;

$\lg[HA]_0$– логарифм концентрации экстрагента;

n – число, характеризующее состав комплекса.

По экспериментальным данным, полученным при изучении влияния концентрации экстрагента на экстракцию железа из двух растворов различного состава, рассчитана равновесная концентрация свободных АФК. По расчетным данным построены графики зависимости логарифма коэффициента распределения железа от равновесной концентрации экстрагента (рис. 1, а). Эта зависимость выражается прямой линией на участках, отвечающих исходной концентрации АФК 0,2-0,6 *г-экв/л.* При больших концентрациях АФК прямая поднимается круче, что следует объяснить образованием кислых соединений с неполным замещением ионов водорода на железо.

Обработка экспериментальных данных, отвечающих прямолинейному участку кривой, по методу наименьших квадратов дала значение коэффициента *n,* равное 1,39 и 1,64, что близко к теоретическому значению молярного отношения ДАПФК : Fe=1,5.

Следовательно, при экстракции железа из растворов, содержащих от 0,86 до 3,5 *г/л* Fe (III), оптимальная исходная концентрация экстрагента равна 0,2-0,6 *г-экв/л,* экстракция в этих условиях протекает по уравнению (1). Значения *n,* как расчетные, так и полученные экспериментально, отвечают также уравнению (3), однако, исходя из сказанного выше о емкости экстрагента и содержания в нем фосфора, следует предполагать преобладание реакции (1).

Created by free version of 2PDF
Bukejov University

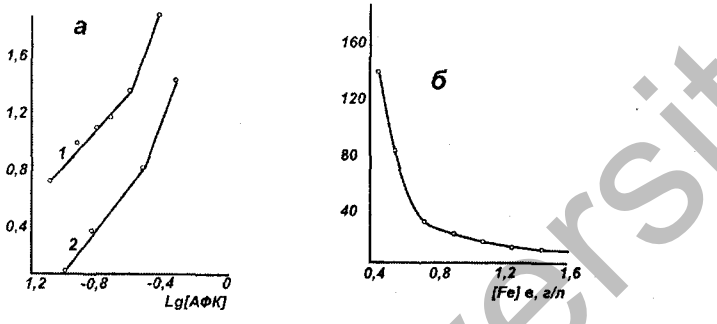


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения Fe (III): *а* – от равновесной концентрации экстрагента. (Водная фаза: 1 – 0,86 г/л Fe (III) , 17,5 *г/л* H_2SO_4; 2 – 3,5 г/л Fe (III), 70 *г/л* H_2SO_4. Орг. фаза 0,5 *н* АФК, $V_в : V_о = 10$); *б* – от его исходной концентрации в водной фазе (водная фаза 12,5 *г/л* H_2SO_4 , орг. фаза 0,5 н АФК, $V_в : V_о = 10$)

Влияние концентрации железа в исходном растворе на экстракцию изучали для растворов, содержащих 12,5 *г/л* H_2SO_4 и от 0,45 до 1,62 *г/л* Fe (III), что соответствует 0,02-0,09 *г·экв/л*. Концентрация экстрагента – 0,5 *н*. Соотношение объемов фаз $V_B : V_0 = 10$. На основе полученных данных составлены кривые зависимости коэффициента распределения железа от его первоначальной концентрации в водной фазе (рис. 1, *б)* и равновесия железа между органической и водной фазами (рис. 2).

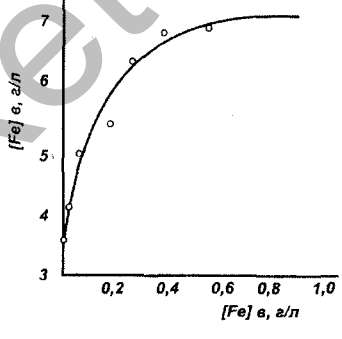


Рис. 2. Распределение Fe (III) между органической и водной фазами: водная фаза – 12,5 *г/л* H_2SO_4, органическая фаза 0,5 *н*, АФК; $V_в : V_о = 10$.

Влияние кислотности водных растворов. Экстракция железа возможна при больших пределах концентрации серной кислоты в вод-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

ных растворах. Она ухудшается с повышением содержания свободной кислоты, сдвигающей равновесие реакции (1) влево (рис. 3).

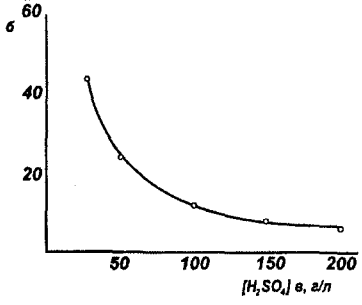


Рис. 3. Влияние содержания свободной серной кислоты на коэффициент распределения Fe (III) (водная фаза – 2,54 *г/л* Fe (III), орг. фаза 0,5 н. АФК, $V_в : V_о = 2$).

Высокомолекулярные ДАПФК достаточно стойки, но при продолжительном хранении АФК-КО наблюдается постепенный гидролиз

$$H_2R_2P_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_2RPO_4. \qquad (5)$$

На прохождение гидролиза указывают увеличение концентрации ионов водорода в органических растворах, снижение емкости экстрагента и увеличение времени установления равновесия экстракции. Проведены сопоставительные опыты по экстракции железа экстрагентом свежеприготовленным и после 8-месячного хранения. Раствор АФК-КО был одинаковой концентрации (0,5*н*). По данным опытов построены графики, показывающие временную зависимость извлечения железа свежим и старым экстрагентом (рис. 4).

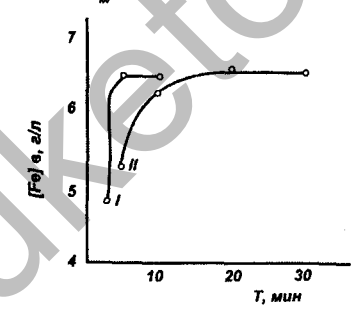


Рис. 4. Извлечение Fe (III) в органическую фазу в зависимости от времени контакта фаз при экстракции свежеприготовленым экстрагентом (I) и после 8-месячного хранения (II). (Водная фаза – 2,2 *г/л* Fe (III), 18 г/л H_2So_4, орг. фаза: 0,5 н. АФК, $V_в : V_о = 4$).

В результате экспериментов выяснено, что, несмотря на постепенно протекающий гидролиз, экстракционные свойства АФК-КО после длительного хранения остаются достаточно высокими: через 10-17 месяцев извлечение железа снизилось на 6-10 *отн. %* при одинаковом времени контакта фаз (5 *мин).*

Такая же относительная стабильность экстрагирующей способности

Created by free version of 2PDF
Buketov University

АФК-КО сохраняется после воздействия крепких минеральных кислот. После перемешивания равных объемов 1 *н* АФК-КО с 8,5*н* HCl в течение 7,5 *час* была проведена экстракция железа. Извлечение в органическую фазу составило 84,4% от извлечения железа экстрагентом, не подвергавшимся обработке кислотой (время контакта фаз – 5 *мин).* Нагревание раствора АФК-КО с 6 *н* HCl в течение 9 *час* при температуре 70-80°С и постоянном перемешивании снизило извлечение железа при последующей экстракции на 14,7%.

Относительная стабильность экстракционных свойств АФК-КО объясняется тем, что в результате гидролиза образуются моноалкилфосфорные кислоты в количестве, удвоенном по отношению к гидролизованным ДАПФК. Они хорошо экстрагируют железо, но требуют большей продолжительности контакта фаз и склонны к полимеризации, что снижает емкость экстрагента.

Выводы

1. Для синтеза смеси алкилфосфорных кислот можно использовать отходы нефтехимического производства – кубовые остатки от перегонки спиртов, содержащие высшие спирты. Полученный продукт обладает хорошими экстракционными свойствами.

2. Исследованы процесс экстракции железа из сернокислых растворов полученной смесью алкилфосфатов, влияние концентрации экстрагента, соли железа, свободной серной кислоты, химизм экстрагирования и состав экстрагируемого комплекса железа.

3. Отмечена относительная стабильность экстракционных свойств экстрагента в зависимости от времени и действия минеральных кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Л. Навтанович, А.С. Черняк. Жидкостная экстракция металлов кислыми алкилфосфатами. Сб. научн. трудов Иркутского н.-и. ин-та ред. мет.», выд. 9, 1961, С. 140-151.

2. Ф.Н. Кельман, С.Б. Бруцкус, Р.Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., Госхимиздат, 1963.

3. Н.А. Золотов Экстракция внутрикомплексных соединений. М., «Наука», 1968, С. 127.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТОМ XXII

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ХАЛЬКОГЕНОВ И ФОСФОРА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1973

417

Buketov university
Created by free version of 2PDF

В сборнике представлены результаты исследований по взаимодействию халькогенов и некоторых халькогенидов с растворами щелочей и кислот с использованием дифференциально-термического (включая гидротермальный вариант), электрохимического, объемно-аналитического и фазового методов анализа, а также метода ИК-спектроскопии. Приведены данные лабораторных испытаний автоклавного способа переработки халькоген- и фосфорсодержащего сырья.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников металлургических и химических предприятий, сотрудников и аспирантов учебных и научно-исследовательских институтов.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Д. Н. Абишев,
Е. Л. Букетов (ответственный редактор),
Х. И. Байкенов, М. Н. Казов,
Г. В. Макаров (ответственный секретарь),
М. З. Угорец.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Р. И. ПЕЛЮКПАШИДИ, А. В. ЕМЕЛИНА,
Е. А. БУКЕТОВ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ

Сера – первый элемент в своей подгруппе, у которого в образовании связей (кроме s и *p)* принимают участие *3d*-орбитали. Однако их роль в связях атома, по данным [1-5], невелика. Включение *d*-орбиталей в расчет молекулярной орбитали (МО) циклических молекул серы S_8 и S_6 заметно сказывается на энергии только низшей МО, в то время как энергия высшей занятой МО имеет в основном p-характер. Найденные экспериментальные значения валентного угла S – S – S (~106°) свидетельствуют также об участии в образовании связей s-орбит. Так, долю участия s-орбит в молекуле S_8 оценили в 20% исходя из того, что измеренный валентный угол (107,8°) является углом между осями двух орбит атомов серы [6]. Однако небольшая величина валентного угла в некоторых соединениях серы (в H_2S – 92,1°) объясняется участием в связях s- и d-орбит с долями приблизительно на 15% каждая [7].

Характер связи S–S разнообразен. В молекуле S_2 в основном состоянии длина связи равна 1,887 Å, что почти соответствует двойной связи. Измеренная величина длины связи S–S в ромбической сере – 2,059 Å [8]. С.К. Абдрахамс объясняет это наличием некоторого рода двоесвязности в S_3 [9]. В последнее время данные электронографических исследований подтвердили предположение о промежуточном (между одинарным и двойным) характере связи S–S [10].

Все реакции, в которые вступают S_8, требуют раскрытия кольца и образования при этом или цепей из атомов серы, или соединений, содержащих такие цепи. Даже при умеренно повышенных температурах сера является очень реакционноспособным веществом. Это объясняется тем, что ромбическая сера (α), устойчивая в обычных условиях, при 95,5°С переходит в моноклинную форму. Несмотря на то, молекула состоит из таких же циклов, часть молекул вращается или колеблется около оси, перпендикулярной циклу. В этом состоянии сера соединяется со многими элементами, часто с выделением тепла.

Сразу же после плавления сера представляет собой подвижную жидкость. Состав тот же, структура сферической формы, атомы легко перемещаются относительно друг друга. С повышением температуры циклические молекулы серы разрываются, образуется новая модифи-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

кация – π. Предполагается, что сера π состоит из открытых цепей [11-16].

Методом анализа скорости распространения ультразвука получена температурная зависимость структурных изменений в жидкой сере [17]. На температурной кривой зависимости скорости УЗ три точки экстремума: 154-158 (вязкость минимальная); 185-191 (максимум вязкости); 248-252 (окончание резкого спада вязкости).

Строение вязкой фазы серы в литературе обсуждается на основе теории полимеризации [18-23]. При гомолитическом разрыве связи S–S образуются свободные радикалы, фактически бирадикалы. Они, в свою очередь, атакуют другие кольца и цепи, так что в конечном счете устанавливается равновесие между цепями разной длины и кольцами. Полагают, что максимальная длина цепи ($5{,}8 \cdot 10^5$ атомов) достигается при 200°С [24]. При образовании полимеров практически каждая связь в кольце заменяется связью S – S в линейном полимере.

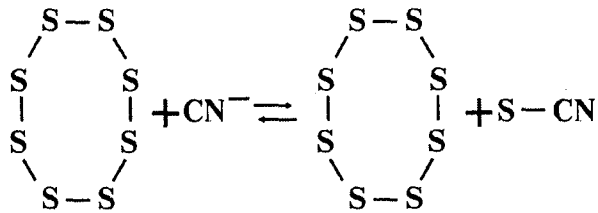
Имеются и другие мнения о строении полимерной серы. В частности, Кребс [25] считает, что при таком строении следует ожидать большой концентрации радикалоподобных концов длинных молекул и легкого превращения в термодинамически более устойчивые циклические молекулы, что не согласуется со стабильностью полимерной серы. Автор полагает, что полимерная сера состоит из высокомолекулярных колец. Скачок вязкости при 160°С связан с тем, что при росте температуры увеличивается число полимерных колец, как обладающих большей энтропией по сравнению с восьмичленными кольцами.

Как правило, реакция элементной серы реализуется либо под действием высокой температуры в жидкой фазе, либо в среде другого реагента.

К типу реакций элементной серы, протекающих при температуре не более 100°С, можно отнести все реакции, включающие нуклеофильное воздействие реагента. Это прежде всего растворение ее (S_8) в сульфите, моносульфиде, в ряде органических растворителей. Существенное влияние при этом оказывает природа атакующего реагента и условия взаимодействия. В качестве примера можно рассмотреть взаимодействие серы с цианид-ионом [26-27]. Разрыв кольца серы – процесс многостадийный. Цианид-ион в процессе взаимодействия разрывает ионную связь S–S, отрывая на каждой стадии по одному атому серы.

Created by free version of 2PDF

Buketov University



Общую схему механизма взаимодействия элементной серы с нуклеофильными реагентами можно представить [28]

$B+S_8=B-S-S-S-S-S-S-S-S \rightarrow B+B^+ -$

$-SSSSSSSS^- \rightarrow BS+B^+-SSSSSSS^-$ и т. д.

В состоянии расплава жидкая сера реагирует с большинством элементов с ярко выраженным металлическим характером. При этом образуются бинарные соединения со сложными структурами. Наиболее электроположительные элементы образуют, по существу, ионные сульфиды и кристаллизуются в простых решетках ионного типа [29-31]. Большинство же металлических сульфидов имеет своеобразную стехиометрию, это, скорее, нестехиометрические фазы, чем соединения в классическом понимании, и многие из них имеют свойства сплавов или полупроводников.

Особый случай представляет реакция элементной серы в среде реагента при повышенных температурах. Внимание исследователей неоднократно привлекали явления, происходящие в системе $S-H_2O$. По данным Шулека [32], элементная сера при нагревании с водой взаимодействует с образованием газообразных SO_2 и H_2S, а по данным [33], с образованием $H_2S_2O_3$ и H_2S

$$3S+2H_2O=SO_2+2H_2S,$$

$$4S+3H_2O=H_2S_2O_3+2H_2S.$$

Известно [3, 4], что при взаимодействии серы с водяным паром образуются более сложные соединения типа $H_2S_xO_6$. Авторы же работ [33] и [35] считают, что вначале сера взаимодействует по уравнению

$$2S + 2H_2O = H_2S+H_2SO_2,$$

затем продукты реакции (в зависимости от pH среды) переходят в сульфит, серу и сульфид (pH < 7), в полисульфид и триосульфат (pH > 7) по уравнениям

$$2H_2SO_2 = SO_2+S+2H_2O,$$

$$2H_2SO_2 = S_2O_3+2H_2O.$$

Аналогичный механизм гидролиза серы предлагает Шулек [36]. По нашему мнению, описанный выше механизм весьма условен, поскольку образование промежуточного H_2SO_2 аналитически не фикси-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

руется, а добавление Ag_2SO_3 подтверждает наличие только тиосульфат-иона.

Проведенные нами предварительные исследования процесса растворения элементарной серы в воде в закрытой системе показали, что в продуктах гидролиза при температуре 160°С присутствуют политионат-ионы, которые с повышением температуры разлагаются, выделяя в раствор коллоидную серу. В интервале температур 200-246°С основными продуктами являются H_2S и SO_2. Последний, находясь в основном растворе, с повышением температуры диспропорционирует в более устойчивые формы, которые определяются в качестве основных продуктов гидролиза серы при температурах 260°С и выше*.

$$4SO_3^{2-} = S^{2-} + 3SO_4^{2-}.$$

Выводы

1. Представлен обзор литературных данных современного состояния вопроса о строении и температурной зависимости структурных изменений молекул элементной серы.

2. Предложен механизм гидролиза серы при температурах 160-240°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibson D.I. «Mol. Cryst. and Liquid. Cryst.», 1970, 10, 1. P. 137.
2. Craig D.P. – «J. Chem. Phys.», 1966, 45, 9, P. 3355.
3.Cruickshank D.W.I., Webster B.C. – «J. Chem. Phys.», 1964, 40, 2, P. 3733.
4. Bendassoli G.L., Zauli C. – «J. Chem. Soc.», 1965, 10, P. 6827
5. Coulso C.A. – «J. Chem. Soc»,1968, A7. P. 1618.
6. Sands D.E. – «J. Am, Chem. Soc», 1965, 87, P. 1395.
7 . Burrus, Gordy. – «Phvs. Rew.», 1953, 92. P. 274.
8. Caron Aimery, Donohue – «J. Acta crystallogr.», 1965, 18, 3, P. 562.
9. С.К. Абрахамс. Стереохимия подгруппы кислорода. «Усп. хим.», 1958, т. 27, вып. 1, С. 107-127.
10. Caron Aimery, Donohue – «J. Acta crystallogr.», 1961, 14. 5, P. 548.
11. Schenk Peter W. – «Z. anorg, allg. Chem. Soc», 1962, 315, 5-6, 271.
12. Gardner D.M., Frenkel G.K. – «J. Am. Chem. Soc», 1954, 76, P. 5891.
13. Gardner D.M., Frenkel G.K. – «J. Am. Chem. Soc», 1956, 78, P. 3279.
14. Luft N.W. - «Monatsh.», 1955, 86, P. 474.

* Методика проведения опытов и результаты исследований будут изложены в следующем сообщении

Bukeev University
Created by free version of 2PDF

15. Schenk P.W., Thuemmler U. – «Z. anorg. allg. Chem.», 1962, 315, P. 271.
16. Rinkus A.G., Coneilio C.B., Me Attee J.Z., Kim J.S. – «J. Am. Chem. Soc.», 1959, 81, P. 2652.
17. Kovalsky A.V. – «Roezn. Chem.», 1962, 36, 2, 1077.
18. Tobolsky A.V., Eisenberg A. – «J. Am. Chem. Soc», 1959, 81, P. 780.
19. Gee G. – «Trans. Faraday Soc», 1952, 48, P. 515.
20. Iacobson H., Stockmayer W.H. – «J. Chem. Phys.», 1950, 18, P. 1600.
21. Powell R.E., Eyring H. – «J. Am. Chem. Soc», 1943, 65, p. 648.
22. Tobolsky A.V., Eisenberg A. – «J. Am. Chem. Soc», 1960. 82, P. 289.
23. H. Iacobson , W. A. Stockmayer– «J. Chem. Phys.», 1950. 18, p. 1607.
24. И. Нараи-Сабо. Неорганическая кристаллохимия. Буда- пешт, 1969, С. 339.
25. Krebs Hlinz, Weber E.F.. – «Z. anorg. allg. Chem. Soc», 1953, 272. 5-6, 288.
26. Foss O. – «Acta Chem. Scand.», 1947, 1, P. 307.
27. Barllell P. D., Davisk E. – «J. Am. Chem. Soc.», 1958, 80, P. 2513.
28. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия, ч. II. М., 1969, С. 384.
29. Linti E., Harder A., Dauth B. – «Elecktrock.», 1934, 40, P. 588.
30. May K. – «Z. Krist.», 1936, 94, P. 412.
31. Gardner D. M. – «Am. Rep. MZM», 1952, P. 677.
32. Schulek E., Koros E. «Acad Scieient Hungarb, 1956, P. 10, 1-3.
33. Myers I. – «Z. anorg. Chem.», 1903, p. 34-43.
34. Cross C. F., Higgin A. – «J. Chem. Soc», 1879, 35, p. 249.
35. Bassett H., Durant R. G. – «J. Chem. Soc», 1927, 14, p. 7.
36. Schulek E., Koros E. – «Ann. Univ. Scient Budapest.», 1960, 2, p. 163.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Л. Г. КОЗОРИН, Г. В. МАКАРОВ, Е. А. БУКЕТОВ

О ПОТЕНЦИАЛАХ СЕЛЕНИДА И ТЕЛЛУРИДА ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Ранее было показано [1], что халькозин в сернокислых растворах двухвалентной меди ионизируется как чистый металл, о чем свидетельствует близость потенциалов халькозина и меди. Потенциал раствора (Pt-электрод) определяется парой Cu^{2+}- Cu^{+} ионов. Сера в потенциалообразовании заметного участия не принимает, что, по-видимому, объясняется ничтожной концентрацией (10^{-10}-10^{-54} *г-моль/л)* образованных ею ионов (HS^{-}, S^{2-}, NSO_3^{-} и др.).

Можно полагать, что подобным же образом ионизируются берцеллианит Cu_2Se и вейссит Cu_2Te, структурные аналоги халькозина, относящиеся к тому же классу химических соединений. Целью настоящего исследования является экспериментальная проверка этого предположения.

Методика исследования

Компактные полированные электроды готовили из искусственных селенида и теллурида меди. Для того, чтобы исключить влияние металлической фазы на потенциал, шихту для плавки халькогенидов составляли с некоторым дефицитом меди: $Cu_{1,85}Se$ и $Cu_{1,87}Te$. Измерение потенциалов проводили в растворах серной кислоты (0,001÷0,1 *н*) в атмосфере аргона при 25°С компенсационным методом. Электродом сравнения служил меркуриодидный полуэлемент ($E_{миэ}$ = +0,0251 *в*). Растворы после опытов анализировали на одно- и двухвалентную [4] медь, а также на селен и теллур [5].

Результаты опытов и их обсуждение

Потенциалы халькогенидов устанавливаются практически сразу же после погружения электродов в раствор, причем их конечные значения отличаются от начальных не более чем на 10-15 *мв*. Напротив, потенциалы Pt-электродов, фиксирующих состояние растворов, достигают постоянных значений спустя 25-30*ч* (рис. 1) и намного меньше исходных. Увеличение концентрации серной кислоты вызывает возрастание в растворах количества двухвалентной меди и соответственно небольшой сдвиг потенциалов

Created by free version of 2PDF

Buketov University

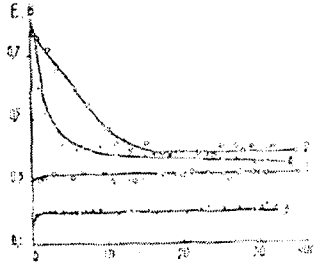


Рис. 1. Изменение потенциалов халькогенидных и платиновых электродов во времени. *1* — потенциал селенида меди; *2* — потенциал платинового электрода в присутствии селенида меди; *3* — потенциал теллурида меди; *4* — потенциал платинового электрода в присутствии теллурида меди.

халькогенидов к более положительным значениям. Потенциал платинового электрода от концентрации серной кислоты практически не зависит (см. табл.).

Влияние концентрации серной кислоты на электродный потенциал и концентрацию ионов меди в растворе при температуре 25^{0}C

Концентрация H_2SO_4, *г-экв/л*	Потенциал $Cu_{1.85}Se$, *в*	Найдено двухвалентной меди		Содержание Cu^+ расчит., *г-ион/л*	$[Cu2^+]$ / $[Cu^+]$	Потенциал электрода, *в*	
		г/л	*г-ион/л*			расчит.	измеренный
Селенид меди ($Cu_{1.85}Se$)							
0,001	0,302	0,84	$0,132 \cdot 10^{-4}$	$0,0204 \cdot 10^{-8}$	$6,47 \cdot 10^4$	0,437	0,430
0,005	0,317	3,67	$0,577 \cdot 10^{-4}$	$0,0906 \cdot 10^{-8}$	$6,36 \cdot 10^4$	0,436	0,440
0,010	0,316	6,32	$0,904 \cdot 10^{-4}$	$0,1598 \cdot 10^{-8}$	$6,22 \cdot 10^4$	0,435	0,406
0,050	0,318	14,95	$2,352 \cdot 10^{-4}$	$0,4110 \cdot 10^{-8}$	$5,72 \cdot 10^4$	0,434	0,427
0,100	0,323	18,02	$2,830 \cdot 10^{-4}$	$0,5120 \cdot 10^{-8}$	$5,53 \cdot 10^4$	0,433	0,440
Теллурид меди ($Cu_{1.85}Te$)							
0,001	0,182	0,74	$0,117 \cdot 10^{-4}$	$0,204 \cdot 10^{-8}$	$0,574 \cdot 10^4$	0,375	0,385
0,005	0,200	3,30	$0,519 \cdot 10^{-4}$	$0,928 \cdot 10^{-8}$	$0,559 \cdot 10^4$	0,374	0,370
0,010	0,207	5,65	$0,889 \cdot 10^{-4}$	$1,667 \cdot 10^{-8}$	$0,533 \cdot 10^4$	0,373	0,383
0,050	0,220	15,28	$2,422 \cdot 10^{-4}$	$4,588 \cdot 10^{-8}$	$0,528 \cdot 10^4$	0,372	0,363
0,100	0,223	19,12	$3,110 \cdot 10^{-4}$	$5,875 \cdot 10^{-8}$	$0,529 \cdot 10^4$	0,372	0,375

Если предположить, что вместо халькогенидов в равновесии с ионами меди, концентрация которой указана в таблицах, находится медный электрод, то потенциал его будет равным 0,192 *в* для 0,001 *г-экв/л* серной кислоты и 0,233 *в* для 0,100 *г-экв/л*.

Опытные значения потенциалов $C_{1,87}Te$ на диаграмме состояния (рис. 2, *а*) укладываются на прямую, отображающую равновесное состояние потенциалопределяющей реакцию $Cu^0 \rightarrow Cu^{2+}+2e$. Потенциалы селенида меди располагаются несколько выше этой прямой (рис. 2, *б*). Причина такой аномалии не ясна и нуждается в дополнительных ис-

Created by free version of 2PDF
Bulletin University

следованиях. Вероятно, при растворении электрода поверхностный слой его обогащается селеном, электропроводность которого зависит

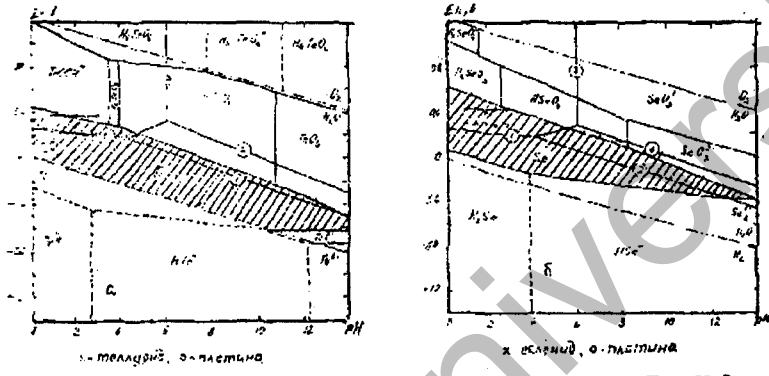


Рис. 2. Совмещенная диаграмма Eh—pH-систем. *а* — Te—H_2O и Cu—H_2O; *б* — Se—H_2O и Cu—H_2O. *1* — $Cu = Cu^{2+} + 2e$, $\varphi = 0{,}337 + 0{,}0295$; *2* — $2Cu + H_2O = Cu_2O + 2H^+ + 2e$, $\varphi = 0{,}471 - 0{,}0591pH$; *3* — $Cu^{2+} + H_2O = Cu_2O + 2H^+$, $lg[Cu^{2+}] = -7{,}89 - 2pH$; *4* — $Cu_2O + H_2O = 2CuO + 2H^+ + 2e$, $\varphi = 0{,}669 - 0{,}0591pH$.

от степени освещенности, что может вызывать возрастание потенциала. Это предположение согласуется с выводами И.С. Иванова [6], считающего, что при электрохимическом растворении сульфидов происходит ступенчатое образование промежуточных халькогенидов с разным отношением металла к халькогену. Величина электродного потенциала в этом случае слагается из величин равновесных потенциалов промежуточных соединений. В то же время следует особо подчеркнуть тот факт, что экспериментальные величины потенциалов селенида, равно как и теллурида меди, находятся в области устойчивости элементарных халькогенов. И действительно, ионы селена и теллура доступными нам методами анализа в растворах не обнаружены. Рассчитанные из величин произведения растворимости ($1{,}6 \cdot 10^{-61}$ для Cu_2Se и $5 \cdot 10^{-63}$ для Cu_2Te) [7] концентрации селена и теллура равны соответственно $2{,}5 \cdot 10^{-52}$ и $1{,}5 \cdot 10^{-55}$ *г-ион/л.* Указанные концентрации находятся в пределах намного ниже потенциалопределяющих, и, следовательно, участие ионов селена и теллура в формировании величин потенциалов халькогенидного и платинового электродов практически исключается. В зависимости от условий, в частности от величины pH, потенциал платинового электрода будет определяться только компонентом, переходящим в раствор. В кислых средах таким компонентом является металл.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Выводы

1. Потенциалы селенида и теллурида одновалентной меди являются компромиссными и слагаются из величин равновесных потенциалов промежуточных халькогенидов. Во всех случаях потенциалы определяются ионами меди.

2. Потенциал раствора (Pt-электрод) определяется парой ионов Cu^{2+}—Cu^{+}. Селен и теллур в потенциалообразовании участия не принимают, поскольку концентрация их ионов в растворе чрезвычайно мала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Г. Козорин, Г.В. Макаров, Е.А. Букетов. К вопросу о механизме ионизации халькогенидов одновалентной меди. Тезисы докл. на Всесоюзн. научн. конференции по теме: «Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии». Л., 1971, С. 17.

2. Г.В. Макаров, О.А. Сонгина, Е.А. Букетов. Изучение равновесия системы $Cu^{\circ}+Cu^{2+} = 2Cu^{+}$ в сернокислой среде. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1968, № 5, С. 17.

3. Г.В. Макаров. Количественное определение одновалентной меди в присутствии двухвалентной в сернокислой среде. В сб. «Гидрохимические процессы в щелочной среде». Алма-Ата, 1970, С. 40.

4. В.Ф. Гиллебрандт, Г.В. Лендель, Г.Л. Брайт, Д.И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1960, С. 256.

5. А.А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура. М., 1968, СС. 271, 277.

6. И.С. Иванов. Электрохимическое поведение сульфидов металлов (на примере никеля). Тезисы докл. на Всесоюзн. научн. конференции по теме: «Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии». Л., 1971, С. 13.

7. Е.А. Букетов, М.З. Угорец, А.С. Пащинкин. О произведении растворимости и энтропии сульфидов, селенидов и теллуридов, «Ж. неорг. хим.», 1964, № 3, С. 526.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

Л. Г. КОЗОРИН, Г. В. МАКАРОВ, Е. А. БУКЕТОВ

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИТА

Известно [1], что в смеси сульфидов, имеющих разные электродные потенциалы, возникает гальванический эффект, при действии которого растворение электроотрицательных сульфидов ускоряется, а электроположительных замедляется.

Установлено также [2], что халькогениды одновалентной меди ионизируются как чистые металлы, а их стационарные потенциалы являются функцией концентрации ионов меди. Поэтому изучение влияния пирита как наиболее электроположительного минерала (E = 0,42 *в)* среди других сульфидов на величину стационарных потенциалов халькогенидов меди и Pt-электрода представляет теоретический и практический интерес.

Методика исследования

Опыты проводили на установке, описанной в работе [3]. Пирит вносили в 0,1 *н* раствор серной кислоты в виде порошка (фракция <0,071 *мм).* Во время опыта измеряли потенциалы компактного халькогенидного электрода и раствора (Pt). Фильтраты после опытов анализировали на содержание общего железа, ферро-ионов и двухвалентной меди [4]. Трехвалентное железо находили по разности. Селен и теллур определяли по методикам, описанным в работе [5].

Результаты опытов и их обсуждение

В присутствии пирита в результате действия гальванической пары происходит усиленный вынос меди из халькогенида, что влечет за собой повышение его потенциала. В ряду Cu_2S–Cu_2Se–Cu_2Te наиболее высокая степень перехода меди в раствор характерна для теллурида (рис. 1), влияние же пирита на растворение халькозина сказывается мало. Концентрация общего железа при этом (рис. 2) не зависит от природы халькогенида меди, составляющего с пиритом гальваническую пару. По данным работ [6, 7], ионизация халькогенида сопровождается образованием одно- и двухвалентных ионов металла

$$Cu_2X \rightarrow Cu^+ + CuX + e,$$

Created by free version of 2PDF

Buketov University

$$Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + e,$$
$$CuX \rightarrow Cu^{2+} + X + e.-$$

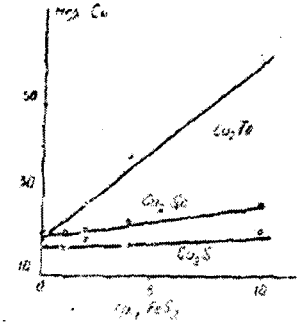


Рис. 1. Влияние навески пирита на концентрацию меди при растворении халькогенидов.

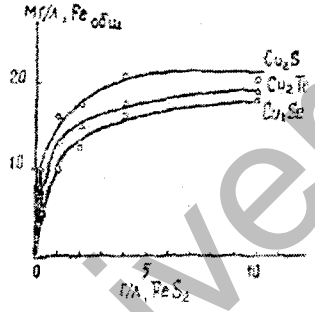


Рис. 2. Зависимость количества общего железа в растворе от навески пирита в присутствии халькогенидов.

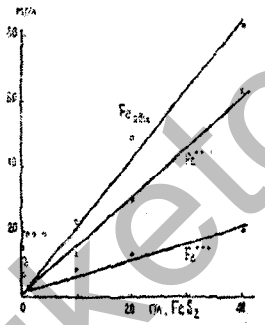


Рис. 3. Содержание железа, образующегося при растворении пирита в отсутствие халько- генидов.

При химическом растворении пирита (рис. 3) образуется не только двух- ($FeS_2 - 2e \rightarrow Fe^{2+} + {}^{2}S°$), но и трехвалентное железо, как за счет растворения окисной пленки [8], так и в результате возможной реакции $FeS_2 - 3e \rightarrow Fe^{3+} + 2S°$. Отсюда следует, что в формировании величины потенциалов халькогенидного и платинового электродов могут принимать участие ферри- и ферро-ионы. В отсутствие пирита потенциал растворов определяется системой $Cu^{2+}/Cu^{+}_{и}$ (E_{Pt} = 0,330÷0,440 в), (рис, 4).

Наличие малых количеств ионов железа существенно сдвигает потенциал электрода к более положительным значениям. Это явление можно объяснить тем, что доля участия пары ионов в потенциалообразовании бывает и потенциалопределяющей становит-

Buketov University

Created by free version of 2PDF

ся преимущественно система Fe^{8+}/Fe^{2+}. Последующее понижение потенциала (рис. 4, *А)* связано с изменением соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} вследствие роста концентрации ферро-ионов, что подтверждается поведением потенциала платинового электрода в отсутствие халькогенида (рис. 4, *Б)* и содержанием двухвалентного железа (рис. 3).

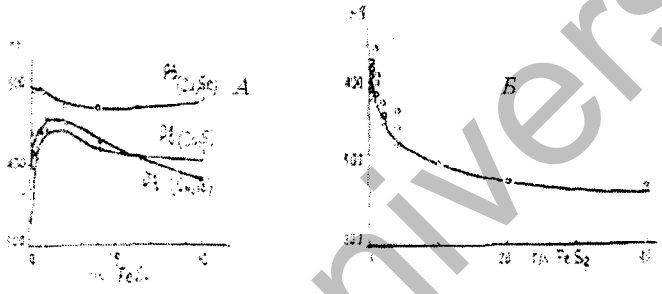


Рис. 4. Влияние количества пирита на потенциал Pt-электрода в присутствии халькогенидов (*А*) и в их отсутствие (*Б*).

В растворах серной кислоты, не содержащих пирит, количество меди, перешедшей в раствор из халькозина, берцеллианита и вейссита равно соответственно 16,83, 18,02 и 19,12 *мг/л* при потенциалах 0,220, 0,321 и 0,233 *в*. Пирит резко повышает потенциал теллурида и практически не влияет на потенциалы сульфида и селенида меди (рис. 5). Это связано с ростом концентрации ионов меди в растворе: в паре пирит – теллурид действие гальванического элемента проявляется интенсивнее, что, в свою очередь, обусловлено природой минерала.

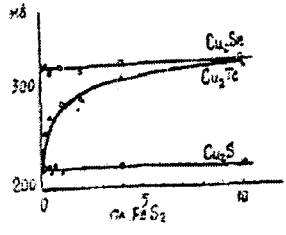


Рис. 5. Влияние пирита на потенциалы халькогенидных электродов.

Вейссит представляет собой типичное интерметаллическое соединение, обладающее металлическим типом связи и высокой электропроводностью.

Следует отметить также, что в исследуемых растворах обнаруже-

Created by free version of 2PDF

Buksu university

ны следы теллура, тогда как анализы на селен показали его отсутствие. Наличие меди [1] в растворах потенциометрическим титрованием не установлено, поскольку равновесие реакции $Fe^{3+}+Cu^{+} \rightarrow Fe^{2+}+Cu^{2+}$ сдвинуто вправо.

Выводы

1. Измерены стационарные потенциалы халькогенидов одновалентной меди в сернокислых растворах в присутствии пирита. Потенциалопределяющей для Cu_2S, Cu_2Se, Cu_2Te-электродов является система, состоящая из купри-купро-ионов.

2. Потенциал платинового электрода обусловлен парой Fe^{3+}– Fe^{2+} ионов.

3. Селен и теллур в потенциалообразовании участия не принимают вследствие крайне малой концентрации их ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Б. Свешников. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., 1967, С. 116.

2. Л.Г. Козорин, Г.В. Макаров, Е.А. Букетов. К вопросу о механизме ионизации халькогенидов одновалентной меди в сернокислых растворах. Тезисы докл. на Всесоюзн. научн. конференции по теме: «Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии». Л., 1971, С. 17.

3. Г.В. Макаров, О.А. Сонгина, Е.А. Букетов. Изучение равновесия системы $Cu^{o}+Cu^{++}=2Cu^{+}$ в сернокислой среде. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1968, № 5, С. 17.

4. В.Ф. Гиллебрандт, Г.З. Лендель, Г.Л. Брайт, Д.И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1960, С. 256, 397.

5. А.А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура. М., 1968, С. 271.

6. Shal I.D., Kha1afa11a S.E. – «Met. Trans.», 1971, 2, № 9, P. 2637.

7. Rensoni L.S., Me Qure R.S., Barker W.V. - «J. Metals», 1958, 10, № 6, P. 414.

8. Ф.С. Бекмухаметова. Потенциометрическое исследование порошкообразных сульфидов. Автореф. дисс. Алма-Ата, 1968.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

А. К. КОБЖАСОВ, Д. Н. АБИШЕВ,
А. Т. ШИНДАУЛЕТОВА, Н. З. БАЛТЫНОВА,
Е. А. БУКЕТОВ

О МАГНИТНЫХ ПРОДУКТАХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДИСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА

Как известно, в системе железо-сера существует непрерывный ряд химических соединений от моносульфида – троилита, отвечающего формуле FeS, до дисульфида FeS_2 – пирита. Промежуточные соединения переменного состава носят название пирротинов.

Изучение физико-химических свойств сульфидов железа представляет большой теоретический и практический интерес, так как они часто слагают основную массу руд цветных и редких металлов многих месторождений.

Детальным исследованием природных моносульфидов железа установлено, что в системе троилит-пирротин существует несколько полиморфных модификаций [1, 2]. Наиболее распространены парамагнитные троилиты, пара- и ферромагнитные гексагональные пирротины и моноклинные сильномагнитные пирротины.

Некоторые находят прямую связь между магнитными свойствами моносульфидов железа и содержанием в них серы [2-4]. Сульфиды железа с содержанием 50,0-51,0 *ат. %* серы относят к парамагнитному троилиту, от 51,0 до 52,0 – к парамагнитным пирротинам и от 52,0 до 55,5 – к слабо- и сильномагнитным пирротинам.

Присутствие в рудах цветных и редких металлов магнитных форм сульфидов железа значительно облегчает их переработку, так как они могут быть удалены известными приемами в процессе обогащения. Однако в большинстве случаев основной сопутствующей примесью минерального сырья цветной металлургии является немагнитный сульфид железа – пирит.

Термическое разложение пирита обычно сопровождается диссоциацией его на моносульфиды железа и элементную серу. По вопросу об оптимальных условиях процесса единого мнения нет: одни авторы считают началом диссоциации пирита температуру 250-300°С [5], другие указывают, что скорость разложения пирита резко возрастает при 700°С и дальнейшее увеличение температуры не влияет на степень диссоциации серы [6, 7].

Данные по фазовому составу продуктов термического разложения пирита также очень противоречивы. В работах [8-10] сообщается, что

Buketov University
Created by free version of 2PDF

продуктом диссоциации пирита является сульфид железа, аналогичный пирротинам, представляющим твердые растворы серы в троилите, в [12-13] в продуктах реакции находят смесь пирита, троилита и пирротина в различных пропорциях, третьи считают, что единственным продуктом разложения пирита является пирротин [11].

О магнитных свойствах продуктов термического разложения пирита сведений в литературе очень мало, есть лишь отдельные указания на слабый ферромагнитизм продуктов диссоциации при полном отсутствии магнитной восприимчивости [12].

Поскольку в зависимости от условий термического разложения пирита можно получать продукты с самым различным содержанием серы, следовало ожидать аналоги в свойствах этих продуктов с природными моносульфидами железа, для которых, как показано ранее, существует прямая связь между содержанием серы и магнитными свойствами.

С целью выяснения возможности получения магнитных форм сульфида железа нами проведены исследования по термическому разложению пирита в различных условиях. Термическая диссоциация пирита осуществлялась в изотермических условиях в вакууме при остаточном давлении 260 *мм рт. ст* и в закрытом реакторе с промывкой азотом и без нее при нормальном давлении в интервале температур 600-1000С°. Продукты разложения подвергались сепарации на универсальном магнитном анализаторе при напряженности поля 1200 *эрстед*.

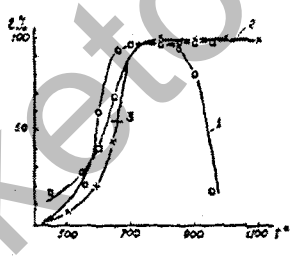


Рис. 1. Извлечение железа из пирита в магнитную фракцию в зависимости от температуры за 60 *мин* при остаточном давлении 260 *мм рт. ст.* (*1*), при атмосферном давлении с промывкой трубки азотом (*2*) и без промывки (*3*).

Как видно из рисунка 1, извлечение железа в магнитную фракцию при разложении пирита в вакууме достигает максимальной величины при 650°С и сохраняется до температуры 800°С дальнейшее же повышение температуры приводит к снижению выхода магнитного продукта. В случае разложения пирита в закрытом реакторе как с промывкой азотом, так и без нее при нормальном давлении высокий выход магнитной фракции обеспечивается при температуре 700°С и остается

Created by free version of 2PDF
Buketov University

стоянным до 1100°С, причем характер кривых в обоих случаях одинаков. Состав продуктов термической диссоциации пирита (табл. 1), рассчитанный по данным химического анализа, позволяет объяснить различие в магнитных свойствах моносульфидов железа, получаемых в различных условиях.

Согласно таблице 1, в условиях вакуума продукты разложения в интервале температур 600-800°С представлены сильномагнитными пирротинами, а с повышением температуры за счет снижения содержания серы магнитные свойства последних ослабевают, однако остаются ферромагнитными, только для его выделения необходимо сепарацию вести при напряженности поля более 6000 *эрстед*. При атмосферном давлении продукты разложения в пределах температур 700-1000°С имеют состав пирротинов с ярко выраженным ферромагнетизмом, слабомагнитные модификации появляются лишь при температуре 1000°С. Таким образом, магнитные свойства продуктов термической диссоциации природного пирита характеризуются содержанием в них серы, как и для природных моносульфидов железа.

Из экспериментальных данных следует, что единственным продуктом разложения пирита как в вакууме, так и при атмосферном давлении в интервале температур 600-1000°С является ферромагнитный пирротин. Это подтверждается и результатами рентгеноструктурного анализа продуктов, полученных в наших опытах, и литературными данными для природных ферромагнитных пирротинов (табл. 2, рис. 2).

Как видно из таблицы 2 и рисунка 2, межплоскостные расстояния удовлетворительно совпадают по величине; полная идентичность их характерна для продукта, полученного при 800°С в вакууме при остаточном давлении 260 *мм рт. ст.*, а для остальных очень близки.

Для сравнения процессов термического разложения пирита в условиях наших экспериментов с данными других авторов проведен кинетический анализ изотермических данных с помощью топокинетического уравнения Колмогорова-Ерофеева:

$$\alpha = 1 - 1^{-k\tau n},$$

где α – доля прореагировавшего вещества;

k – константа реакции;

τ – продолжительность разложения;

n – кинетический параметр.

Created by free version of 2PDF

Bukebox university

Таблица 1

Химический анализ продуктов разложения пирита

Условия проведения опыта	Продукты разложения	Температура, °С								
		600	650	700	750	800	850	900	950	1000
Атмосферное давление	Магнитная фракция	Fe_4S_5	Fe_4S_5	Fe_6S_7	Fe_7S_8	Fe_7S_8	Fe_7S_8	Fe_7S_8	Fe_8S_9	Fe_8S_9
	Немагнитная фракция	FeS_2	FeS_2						$Fe_{16}S_{17}$	$Fe_{17}S_{18}$
Остаточное давление 260 *мм. рт. ст.*	Магнитная фракция	Fe_4S_5	Fe_6S_7	Fe_7S_8	Fe_7S_8	Fe_7S_8	Fe_7S_8	Fe_8S_9	Fe_9S_{10}	
	Немагнитная фракция	FeS_2					$Fe_{16}S_{17}$	$Fe_{17}S_{18}$	$Fe_{18}S_{19}$	

Таблица 2

Межплоскостные расстояния природного пирротина и пирротинов, полученных в результате разложения пирита при различных условиях (данные экспериментов)

Литературные данные для природного пирротина [3]		Температура °С											
		650				800				1000		1100	
		B*		A*		B		A		A		A	
d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0
2,97	2	2,97	2	2,98	2	2,97	2	3,0008	2	2,97	2	2,977	2
2,64	3	2,635	3	2,644	3	2,64	3	2,66	3	2,632	3	2,644	3
2,059	5	2,046	5	2,057	5	2,059	5	2,071	5	2,048	5	2,06	5
1,716	4,5	1,714	4,5	1,714	4,5	1,716	4,5	1,724	4,5	1,713	4,5	1,716	4,5
1,597	1,5	1,594	1,5	1,501	1,5	1,597	1,5	1,60	1,5	1,594	1,5	1,60	1,5
1,436	2,5	1,43	2,5	1,446	2,5	1,436	2,5	1,431	2,5	1,435	2,5	1,43	2,5

* *A* — атмосферное давление; *B* — при остаточном давлении 260 *мм. рт. ст.*

На рисунке *3,а* приведены данные о скорости разложения пирита в зависимости от продолжительности опыта, на основании которых построены кинетические кривые термической диссоциации пирита в вакууме и при атмосферном давлении (рис. 3, *б*). Эти данные интерпретированы в координатах $\lg[-\lg(1-a)] - \lg\tau$ (рис. 4), где тангенс угла наклона соответствовал кинетическому параметру *n*, и по приведенному уравнению определены константы процесса (табл. 3). Кажущаяся энергия активации рассчитана по уравнению Аррениуса.

Как следует из таблицы 3, величина кинетического параметра

Created by free version of 2PDF
Buk BSU University

сдвигается при повышении температур от значений, близких к единице, т.е. от процессов, протекающих в кинетической области, к значениям менее 0,5, характеризующих диффузионный процесс.

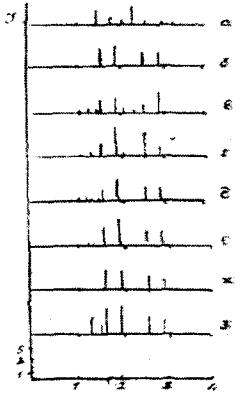


Рис. 2. Штрихдиаграммы исходного пирита *(а)* и продуктов термического разложения пирита при различных условиях: 650°С в вакууме (*б*) при атмосферном давлении *(в);* 800°С в вакууме (*г*) при атмосферном давлении (*д*); 1000°С (*е*) и 1100° С (*ж*) при атмосферном давлении (*з*) — природного пирротина по С. В.Липину.

Таблица 3

Результаты обработки данных по уравнению Колмогорова-Ерофеева

lg	T, °C				Кажущаяся энергия активации, *ккал/моль*
	650	700	750	800	
k	- 1,786	- 1,538	- 0,733	- 0,514	41,3
k	0,0163	0,0289	0,1845	0,3062	
n	0,899	0,901	0,534	0,448	

Например, лимитирование процесса термического разложения пирита при 750°С диффузией визуально наблюдалось при изучении зависимости выхода магнитной фракции от толщины слоя навески. При увеличении высоты слоя в 5 раз выход магнитной фракции снизился с 99,6 до 91,8 %, причем неразложившийся пирит обнаруживался в средней части объема навески.

Buketov university
Created by free version of 2PDF

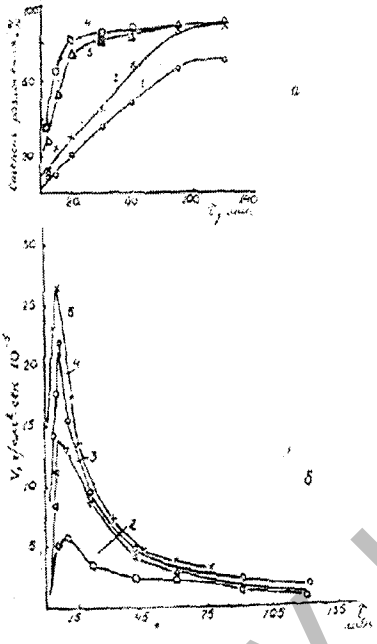


Рис. 3. Изменение степени разложения пирита в зависимости от времени (*а*) при температурах °С : 1-650; 2-700; 3-350; 4-800 и скорости реакции (*б*) при тех же температурах в атмосферном давлении и в вакууме при 750° С (5).

Следовательно, процесс термического разложения пирита в наших условиях является топокинетическим процессом, начинающимся с поверхности раздела фаз.

Рассчитанная кажущаяся энергия активации составляет 41,3 *ккал/моль* и близка к данным других исследователей [11,13].

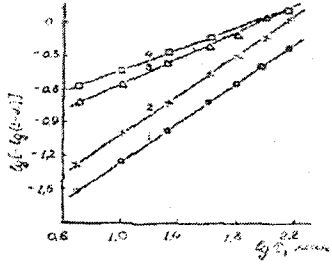


Рис. 4. Зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg\tau$ для разложения пирита при температурах, °С: *1* — 650; *2* — 700; *3* — 850; *4* — 800°.

Таким образом, показано, что при термическом разложении пирита образуется ферромагнитный пирротин переменного состава; при темпе-

Bukeтov university

Created by free version of 2PDF

ратурах 600-1000°С получается пирротин Fe_7S_8, обладающий наибольшей магнитной восприимчивостью, что может быть использовано в практике разделения полиметаллических руд цветных и редких металлов от основной примеси – дисульфида железа.

Кинетика разложения пирита при нормальном давлении без доступа воздуха описывается топохимическим уравнением Колмогорова-Ерофеева. Кажущаяся энергия активации – 41,3 *ккал/моль.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Ф. Зленко. Детальное исследование моносульфидов железа ряда троилит-пирротин на примере руд Вавилонского месторождения Алтая. В сб. «Экспериментально-методические исследования рудных минералов». М., 1965, С. 142.

2. С.В. Липин. О природе пирротина и троилита «Записки Всесоюзн. минер. об-ва», 1946, № 4, ч. XXV, С. 10.

3.С.В. Липин. О магнитных свойствах пирротина «Записки Всесоюзн. минер. об-ва», 1951, № 4, ч. XXX, С. 258.

4. Э.Н. Елисеев. Исследование химического состава природных пирротинов. «Вестн. ЛГУ», 1958, № 6, С. 25.

5. В.Я. Мостович, Д.Г. Новиков. Пирометаллургия меди. М. –Л., 1944, С. 65.

6. В.Н. Смирнов, М.А. Абдеев, М.С. Архипова. Изучение скорости и степени диссоциации пирита. «Цветные металлы», 1951, № 3, С. 38.

7. Г.В. Шахтахтинский, Э.Т. Азизов. Удаление серы при прямом получении железа из пирита. «Азерб. хим. ж.», 1987, №4, С. 34.

8. О.А. Есин, П.В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов. Свердловск, 1962. Ч. 1, С. 353.

9. В.М. Жуковский, И.А. Монтильо, А.А. Бабаджан. О термическом разложении пирита. Труды Ин-та «Унипромедь». Свердловск, вып. 8, 1965, С. 387.

10. Г.И. Самаль. Кинетика термической диссоциации дисульфида железа. В сб. «Гетерогенные химические реакции». Минск, 1965, С. 93.

11. К.И. Ушаков, Р.И. Фельман, Н.Ю. Гусельникова. О термическом разложении пирита. «Цветные металлы», 1969, № 6, С. 38.

12. О.В. Ткаченко, А.А. Цефт, О. Кунсеитов. Термическое разложение пирита в вакууме и дальнейшая переработка остатков. Труды ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, т. XIX, 1966, С. 53-58.

13. Р.А. Исакова, Л.К. Угрюмова, А.С. Челохсаев, Н.А. Потанина. Термическое поведение пирита в вакууме. Труды Ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, т. XXVI, 1967, С. 49-56.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТОМ XXIII

ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И СОПУТСТВУЮЩИХ ПОРОД

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1973

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Сборник содержит материалы по изучению химизма и кинетики процессов, происходящих при нагревании мышьяковистой серы, соединений алюминия, селена, теллура, германия, мышьяка, ванадиевых шлаков и волластонита с целью разработки физико-химических основ комплексного использования сырья цветной металлургии и сопутствующих пород.

Книга рассчитана на металлургов по цветным и редким металлам, а также на специалистов по неорганической химии.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Д. В. Абишев,
Е. А. Букетов (ответственный редактор),
С. М. Исабаев, В. П. Малышев,
А. С. Садуакасов (ответственный секретарь).

Buketov University

Created by free version of 2PDF

В. П. МАЛЫШЕВ, Е. А. БУКЕТОВ, Р. У. АБИШЕВА

О ЕДИНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

С точки зрения кинетики химические реакции подразделяются на обратимые и необратимые [1]. В реакции, протекающей необратимо, хотя бы один из продуктов выводится из сферы взаимодействий. При этом его активность и скорость обратной реакции приближаются к нулю. Уравнения, описывающие кинетику обратимых и необратимых реакций, неодинаковы, в случае обратимых реакций они сложнее. Поэтому в основу большинства экспериментальных методов определения кинетических характеристик химических процессов (констант скорости, энергии активации, порядка реакции) положены уравнения кинетики необратимых реакций, а сам эксперимент проводится в условиях, максимально приближающих процесс к необратимости. Однако полная необратимость принципиально недостижима, так как все химические реакции термодинамически обратимы.

Скорость обратной реакции пропорциональна активности продуктов и поэтому методы расчета по уравнениям кинетики необратимых реакций содержат принципиальную погрешность. Величина этой погрешности в большинстве случаев находится в пределах точности эксперимента. Оценка погрешности весьма затруднительна, как затруднительна и оценка эффективности отвода образующихся продуктов. Поэтому причиной отклонения экспериментальных данных от теоретически ожидаемых может быть проявление обратимости. Это свидетельствует о целесообразности применения уравнений кинетики обратимых реакций для разработки экспериментальных методов определения кинетических характеристик. С учетом обратимости связано определение термодинамических характеристик.

Рассмотрим некоторую реакцию

$$A+B = C+Д.$$

Скорости прямой (V_1) и обратной (V_2) реакций описываются уравнениями

$$V_1 = K_1 \cdot a_A \cdot a_B, \quad (1)$$

$$V_2 = K_2 \cdot a_C \cdot a_D, \quad (2)$$

где K_1 и K_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций;

a_A, a_B, a_C, a_D – текущие активности компонентов *A, B, C, Д*.

Суммарная скорость реакции (V_C) равна

$$V_C = V_1 - V_2 = K_1 \cdot a_A \cdot a_B - K_2 \cdot a_C \cdot a_D \quad (3)$$

Created by free version of 2PDF

Buketov University

При достижении равновесия $V_1 = V_2$ и

$$K_1 / K_2 = a_C \cdot a_D / a_A \cdot a_B = K_P \qquad (4)$$

где K_P – константа равновесия.

Из (4) и (3) имеем

$$V_C = Kp \cdot K_1 \cdot a_A \cdot a_B - K_2 \cdot a_C \cdot a_D \qquad (5)$$

Это уравнение при проведении реакций в изотермических условиях (K_2 и K_1 – константы) становится линейным, если $a_A \cdot a_B$ или $a_C \cdot a_D$ = const, а в качестве аргумента принять соответственно $x = a_C \cdot a_D$ или $x = a_A \cdot a_B$.. Если активности всех компонентов постоянны (а это может быть соблюдено при надлежащей организации эксперимента), то неизменна и суммарная скорость реакции. Выведенное уравнение справедливо для процессов, протекающих в кинетической области. Необходимо отметить, что при взаимодействиях, протекающих в гетерогенных системах с участием твердой фазы, с повышением температуры обычно происходит изменение площади поверхности взаимодействия между реагентами [2, 3]. Поэтому необходимо ввести в формулу площадь поверхности.

В таком случае уравнение (5) принимает следующий вид:

$$V_C = F \cdot Kp \cdot K_2 \cdot a_A \cdot a_B - F \cdot K_2 \cdot a_C \cdot a_D , \qquad (6)$$

где F – площадь поверхности раздела фаз.

Наша методика применима, если:

– площадь поверхности раздела фаз постоянна;

– эта площадь поддается измерению.

При взаимодействии на поверхности расплава или на поверхности тонкого брикета эти условия соблюдаются.

Например, для реакции

$$S_{(T)} + O_{2(Г)} = SO_{2(Г)},$$

ввиду того, что $a_S = 1$, $aO_2 = PO_2$ и $aSO_2 = PSO_2$ (PO_2 и PSO_2 – парциальные давления кислорода и сернистого газа), уравнение (6) принимает вид

$$V_C = F \cdot K_P \cdot K_2 \cdot PO_2 - F \cdot K_2 \cdot P\,so_2. \qquad (7)$$

Эта зависимость будет линейной при PO_2 = const или PSO_2 = const. Для соблюдения этих условий необходимо составить смесь двух активных газов с инертным. Сохраняя во всех опытах неизменной концентрацию одного из активных газов, необходимо менять концентрацию другого активного газа за счет инертного компонента (например, азота).

Чтобы воспользоваться уравнением (7) для экспериментального определения кинетических и термодинамических характеристик, необходимо соблюдать следующие условия:

Bukejov University

Created by free version of 2PDF

1) опыты проводить в изотермических условиях;

2) во всех опытах поддерживать постоянное парциальное давление SO_2 и O_2;

3) от опыта к опыту изменять парциальное давление O_2 или SO_2;

4) проводить несколько изотермических серий экспериментов;

5) в каждом опыте контролировать скорость реакции. Контроль суммарной скорости реакции облегчается тем, что на протяжении каждого опыта скорость реакции постоянна (7). Поэтому ее определение возможно по разности двух замеров степени прохождения реакции (например, по потере веса), проведенных через определенный интервал времени.

Следовательно, из опытных данных исключается начальный момент прохождения реакции, который обычно наступает еще во время разогрева навески, с чем связана трудность его регистрации.

С помощью известных аналитических методов легко найти значения углового коэффициента $F \cdot K_2$ и свободного члена $F \cdot K_p \cdot K_2 \cdot Po_2$, по которым определяется $K_p \cdot K_2$ и по соотношению (4) – K_1 для каждой изотермической серии. Зная константы скорости прямой и обратной реакций при различных температурах, по уравнению Аррениуса можно найти соответствующие значения энергии активации. Относительно определения порядка реакции можно сказать следующее. Задавая $aSO_2 = PSO_2$ или $ao_2 = Po_2$, мы тем самым предполагаем, что порядок реакции равен единице, так как парциальное давление взято в первой степени. Соответствие экспериментальных данных линейной зависимости доказывает правильность сделанного предположения. При отклонении данных от линейности подбором следует найти такую степень парциального давления (порядок реакции), при которой достигается необходимая линейность.

Найденные значения констант равновесия используются для определения изобарно-изотермического потенциала при соответствующих температурах по формуле

$$\Delta Z^0_T = -RT \ln Kp .$$

В координатах $\lg K_P = 1/T$ по формуле Гиббса-Гельмгольца определяются значения изменений энтальпии и энтропии реакции для средней температуры исследованного интервала (ΔH^0_{Tcp} и ΔS^0_{Tcp})

По предлагаемому методу изучения реакции находятся все ее основные кинетические и термодинамические характеристики.

Таким образом, единый метод исследования кинетических и термодинамических характеристик может быть применен ко всему разно-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

образию химических реакций с участием конденсированных и газообразных компонентов. Принципиально применение его возможно для изучения ионных реакций в растворе с участием кристаллических веществ. Проведение реакции в потоке снижает роль диффузионных факторов, чем облегчается раскрытие механизма взаимодействия через кинетические константы. Весьма существенно и то, что при обработке экспериментальных данных (по уравнению (6)) не требуется логарифмирования, т. е. огрубления зависимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. М., 1961.

2. П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. М., 1971.

3. А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. Физическая химия. М., 1968.

Buketov university
Created by free version of 2PDF

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА.
Том 24 (XXIV)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1 9 7 4

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборник включены статьи по химии соединений щелочных металлов, меди и серебра, а также по некоторым процессам, протекающим с участием растворов щелочей. В работах широко использовались электрохимические, дифференциально-термический, физический и другие методы исследований.

Книга рассчитана на химиков и гидрометаллургов, занимающихся химией и технологией элементов первой группы периодической системы Д. И. Менделеева, а также на аспирантов, специализирующихся в области неорганической химии.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Д. Н. Абишев (ответственный редактор),
Х. И. Байкенов, М. И. Бакеев, М. Н. Казов,
Г. В. Макаров (ответственный секретарь),
М. З. Угорец.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

А. БАЕШОВ, Г. В. МАКАРОВ, Е. А. БУКЕТОВ

О МЕХАНИЗМЕ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В СИСТЕМЕ Cu^0-$CuSO_4$-H_2SO_4-H_2O

Природа выпадения меди в медеэлектролитные шламы при электролизе давно является предметом обсуждения. По данным [1], высокодисперсный порошок меди образуется в результате протекания реакции диспропорционирования $2Cu^+ \rightarrow Cu^0\downarrow + Cu^{++}$. Одновалентные же ионы меди в растворе могут образовываться либо за счет непосредственной ионизации металла по схеме $Cu^\circ \rightarrow Cu^+ + e$ [2], либо путем катодного восстановления двухвалентных ионов $Cu^{++} + e \rightarrow Cu^+$ [3], а также по реакции, обратной реакции диспропорционирования $Cu^0 + Cu^{++} \rightarrow 2Cu^+$ [4]. Образование куприионов по последней реакции в работе [5] отрицается. Концентрация сульфата закиси меди в растворах не превышает $\sim 10^{-3}$ *М;* соединение это неустойчиво и легко окисляется растворенным кислородом [6]. Настоящая работа продолжает попытку выяснить пути образования одновалентных ионов меди. С этой целью потенциометрическим методом определялись стационарные электродные потенциалы и снимались поляризационные кривые в гальваностатических условиях. Препараты (соль и кислота) специально очищались и растворялись в бидистиллированной воде. Опыты проводились при 60°С.

Равновесный потенциал образования одновалентных ионов по реакции $Cu^\circ \rightarrow Cu^+ + e$ определяется уравнением

$$\varphi_p = \varphi_0 + RT/nF \cdot \ln[Cu^+], \qquad (1)$$

где $\varphi_0 = +0{,}51$ е; $RT/nF = 0{,}066$ для 60°С;

Cu^+ – концентрация одновалентных ионов, *г·ион/л.*

При концентрации Cu^+ в растворе, близкой к нулю ($Cu^+ \rightarrow 0$)), электродный потенциал меди, согласно уравнению Нернста, должен стремиться к минус бесконечности. При погружении медного электрода в кислый раствор сульфата меди на нем устанавливается потенциал, обусловленный концентрацией купроионов и равный +0,337 *в* для стандартных условий. Поскольку потенциал электрода имеет положительное значение, равновесие реакции ионизации сдвинуто вправо. Реакция будет протекать до установления равновесия $Cu^0 \rightarrow Cu^+ + e$; концентрация одновалентной меди (рис. 1) при этом может быть определена из уравнения

$$\ln[Cu^+] = \frac{\varphi_p - \varphi^0}{RT/nF}.$$

Created by free version of 2PDF

Buketov University

(2)

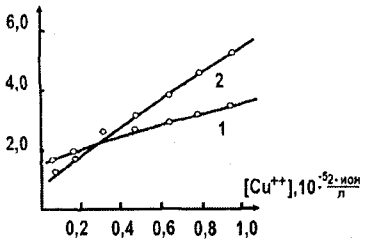


Рис. 1. Влияние величины электродного потенциала на равновесную концентрацию купро-ионов.

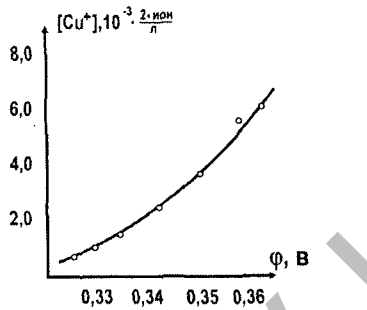


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации одновалентной меди от двухвалентной (*1*) и расчетным (*2*) данным.

Как видно, концентрация одновалентных ионов зависит только от равновесного потенциала медного электрода ввиду того, что величины φ_0 и RT/nF постоянные. Рассчитанная по уравнению (2) концентрация купроионов для различных содержаний двухвалентной меди в растворе близка к практически определенной (рис. 2). С увеличением температуры возрастает как величина электродного потенциала, так и равновесная концентрация одновалентной меди (рис. 3, кривая *1*),причем последняя мало отличается от теоретически рассчитанной (кривая 2).

Для выяснения механизма ионизации были сняты поляризационные кривые на медном электроде и проведен электролиз при малых плотностях тока в сернокислом растворе сульфата меди (II). Поляризационные кривые, полученные гальваностатическим способом при изменении потенциала от положительных значений к отрицательным, имеют две волны (рис. 4).

Первая, менее выраженная, наступает при плотности тока, равной нулю, а вторая, отчетливая, – при плотности тока 250 $\mu a/см^2$. Если провести электролиз при плотности тока 250 $\mu a/см^2$, вес катода не изменяется. Ниже этой плотности вес медного электрода уменьшается независимо от того, что он поляризован катодно. Вероятно, в этом случае про-

Bukeтov university
Created by free version of 2PDF

цесс ионизации $Cu^{\circ} \rightarrow Cu^{+} + e$ превалирует над процессом восстановления $Cu^{+} + e \rightarrow Cu^{\circ}$.

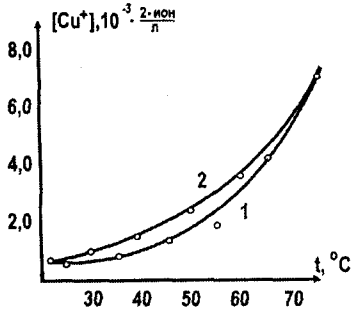


Рис. 3. Зависимость концентрации одновалентной меди от температуры раствора при постоянном содержании серной кислоты и сульфата окиси меди по опытным (*1*) и расчетным (*2*) данным.

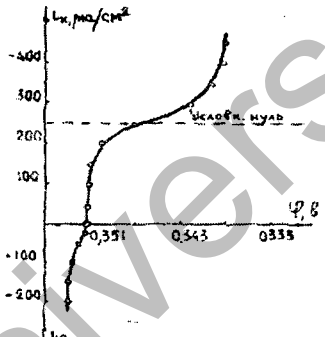


Рис. 4. Поляризационная кривая раствора меди (II) (0,629 *г-ион/л*) в серной кислоте (1,53 *М*) на медном электроде при 60°С.

Поскольку при i = 250 *μа/см²* вес катода не меняется, надо полагать, что ток ионизации равен току разряда, т. е. $Cu^{0} \rightarrow Cu^{+} + e$. Условно эту величину плотности тока можно принять за нулевую. Задавая различные катодные плотности тока меньше нулевого значения и пропуская постоянное количество электричества, равное 3 *Кл,* установили, что убыль веса в каждом случае составила ~1,8 *мг* (рис. 5). Согласно электрохимическому эквиваленту, эта убыль соответствует тому, что растворение металла происходит по реакции $Cu^{0} \rightarrow Cu^{+} + e$.

Таким образом, при плотностях тока ниже 250 *μа/см²* медный электрод ионизируется с образованием купроионов, при анодной поляризации – в основном куприионов. Тот факт, что в образовании одновалентных ионов не принимают участия двухвалентные ионы по реакции, обратной процессу диспропорционирования $Cu^{0} + Cu^{++} \rightarrow 2Cu^{+}$, свидетельствует о наличии волны купроионов на поляризационной кривой в растворе серной кислоты при отсутствии сульфата окиси меди (рис. 6).

Buketov University
Created by free version of 2PDF

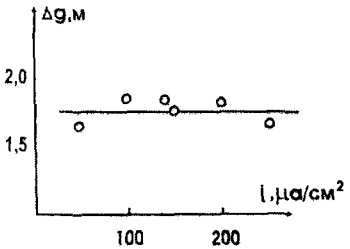


Рис. 5. Зависимость медного электрода от плотности тока.

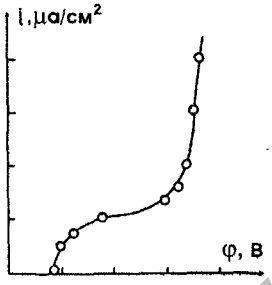


Рис. 6. Поляризационная кривая (катодная область) раствора серной кислоты (1,53 М) на медном электроде при 60°.

Выводы

1. Установлено, что двухвалентная медь не принимает участия в образовании одновалентной по реакции, обратной процессу диспропорционирования $Cu^{\circ} + Cu^{++} \rightarrow 2Cu^{+}$.

2. Показано, что медь в отсутствие поляризации электродов, а также при малых катодных плотностях тока (< 250 *μa/см²*) растворяется с образованием купроионов, при анодной поляризации – в основном куприионов.

3. Увеличение температуры и потенциала электрода приводит к сдвигу равновесия реакции $Cu^{\circ} \rightarrow Cu^{+} + e$ вправо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Б. Баймаков, А. И. Журин. Электролиз в гидрометаллургии. М., Металлургиздат, 1963.

2. Р.П. Слижис, Е.Ю. Сабонене. Некоторые вопросы электрохимического поведения меди в сернокислых растворах. Тезисы докл. Всесоюзной конференции по электрохимии. Тбилиси, «Мецниереба», 1969, С. 599.

3. В.В. Лосев, В.В. Городецкий, А.И. Молодов. Экспериментальное доказательство стадийного протекания электродных процессов на амальгамах.

Bukeov university
Created by free version of 2PDF

«Collection of Czechoslovakia Chemical Communications», 1967, 32, № 8, С. 2917.

4. В.М. Кадек, Л.К. Лепинь. Электродные потенциалы и скорость окисления меди в водных растворах нитратов и сульфатов. «Изв.АН ЛатвССР, серия хим.», 1957, № 11, С. 121.

5. В.И. Бармашенко, А.И. Молодов, В.В. Карачевская, В.В. Лосев. Изотопный обмен и электродные процессы на амальгаме меди при повышенной температуре 60°С. «Электрохимия», 1972, VIII, № 9, С. 1333.

6. Л.С. Рейшахрит. Электрохимические методы анализа. М., Изд-во МГУ, 1970.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

теллур квалификации «ос.ч.». Спектры отражения твердых образцов записаны на спектрофотометре СФ-14 в видимой области. Спектры щелочных растворов халькогенов сняты на спектрофотометре «Hitachi» EPS-3T в ультрафиолетовой (220-360 *нм)* и видимой (340-700 *нм)* областях спектра. Растворы готовились растворением халькогенов в едком натре различной концентрации (1,04-12,0 М) в ячейках-автоклавах, которые использовались при ДТА [1-3]**.

Для опыта обычно брали 0,9, 1,0 и 1,5 *мл* раствора и 0,9, 1,0 и 1,5 *г* серы, селена и теллура, соответственно (условное отношение масс 1:1). Ячейки-автоклавы нагревались в сушильном шкафу в изотермическом режиме (точность поддержания температуры ±5-10°) при температуре 150°С для серы и селена в течение 30 *мин* и при 300°С для теллура в течение 60 и 90 *мин.* После быстрого охлаждения записывались спектры свежих растворов в кварцевой кювете с толщиной поглощаемого слоя, равной в большинстве случаев 0,0013 *см.* Оптическая плотность измерялась относительно растворов едкого натра той же концентрации, что и в исследуемых растворах.

Обсуждение результатов

Сера. В спектре отражения элементарной серы (рис 1) край полосы поглощения находится в области 400-450 *нм.* Известно [1, 3], что сера переходит в щелочной раствор в виде тиосульфат- и полисульфид-ионов. Концентрация полисульфидной серы изменяется от 0,624 *моль/л* для 1,0 *М* до 12,539 *моль/л* для 12,0 *М* раствора NaOH. При концентрации едкого натра 1,0-2,0 *М* наблюдаются 3 полосы поглощения с максимумом при 265, 305, 370 *нм.* С повышением концентрации щелочи (более 4,0 *М)* оптические плотности двух первых полос уходят в переопоглощение и видна только третья полоса, максимум которой смещается в длинноволновую область (366-420 *нм).* При разбавлении растворов появляется вторая полоса, а в более разбавленных растворах – и первая (рис. 2). Согласно анализу [5, 12-14], полосы поглощения на полученных нами спектрах щелочных растворов серы можно отнести к иону S_n^{2-}.

** Для определения концентрации халькогена в растворах пользовались данными химического анализа, полученными после АДТА [1-3]. Для определения коэффициента экстинкции *Е* расчеты вели в случае серы только на количество полисульфида (с точностью ±10%), в случае селена и теллура – на селен и теллур общий (с точностью ±25%).

Created by free version of 2PDF

Buketov University

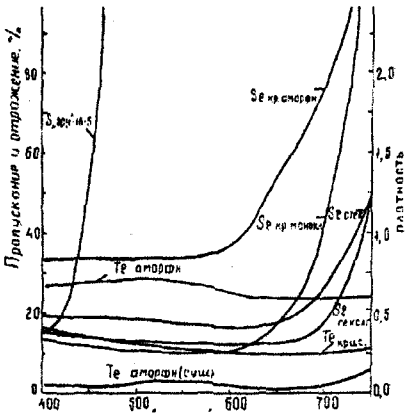


Рис. 1. Спектры отражения элементарных серы, селена, теллура.

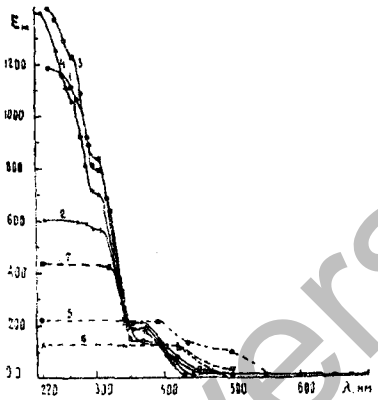


Рис. 2. Спектры поглощения элементарной серы в растворах едкого натра. Концентрация NaOH (М): *1* – 1,0; *2* – 2,0; *3* – 2/2$_{щел}$; *4* – 2,2$_{вод}$; *5* – 6,1; *6* – 10,5; *7* – 12/4$_{щел}$.

С повышением концентрации щелочи содержание серы (S_n^{2-}-иона) изменяется в широком диапазоне, а *n* возрастает от 2 до 4 [1, 3], тем не менее положение полос поглощения заметно не изменяется. Разбавление растворов щелочью и водой, изменение навески и толщины кюветы (0,0059, 0108 *см*) в интервале 1,0-2,0 *М* дают одинаковые результаты (незначительное изменение коэффициента экстинкции, близость максимумов полос поглощения). Максимум низкочастотной полосы поглощения почти совпадает с областью поглощения твердой серы. Все эти факты совершенно несовместимы с центричной структурой полисульфидов и, наоборот, легко согласуются с цепеобразным строением.

Можно предполагать, что, как в элементарной сере, так в полисульфид-ионе, превалирующими являются ковалентные связи между атомами серы. Если в полисульфид-ионе акцепторная способность концевых атомов серы обеспечивает связь с атомами щелочного металла, то в элементарной сере та же способность приводит к образованию колец при температурах ниже 159°С и очень длинных цепей при температурах выше 159°С. Отсюда становится понятным широкий интервал изменения числа атомов серы в полисульфид-ионе и легкость растворения серы в растворах сульфидов щелочных металлов, заключающаяся в разрыве колец и образовании цепей с различным числом атомов серы.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Селен. На рисунке 1 приведены спектры отражения разных образцов селена. По мере аморфизации край спада поглощения для разных препаратов селена перемещается от 670 *нм* ($Se_{гекс.}$) до 570 *нм* ($Se_{кр. аморф.}$).

Основным продуктом взаимодействия селена с растворами щелочи является высокодисперсный элементарный селен. Незначительная часть селена при этом переходит в раствор в форме полиселенид- и селенит-ионов. Концентрация общего селена составляет 0,342 и 4,154 *моль/л* для 1,0 и 10,5 *М* NaOH, соответственно [2,3]. В спектрах селена в разбавленных растворах едкого натра и в тех же растворах при концентрации щелочи 1,0-2,0 *М* наблюдаются четыре полосы поглощения с максимумами около 260, 300, 375 и 500 *нм,* в интервале 4,0-8,0 *М.* – три, выше 8,0 *М* – одна, так как оптические плотности остальных уходят в перепоглощение (рис. 3).

С повышением концентрации щелочи максимум четвертой полосы смещается в длинноволновую область (475-535 *нм*), что соответствует данным [5]. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что максимум этой полосы поглощения практически совпадает с краем поглощения красного аморфного селена. По Моссу [15], максимум поглощения элементарного аморфного селена лежит в области 260-300 *нм.*

Сказанное позволяет предполагать, что растворенным продуктом взаимодействия элементарного селена со щелочными растворами наряду с полиселенид-ионами является и высокодисперсный красный аморфный селен. Мы считаем, что в присутствии щелочи в растворе могут находиться цепеобразные структуры из атомов селена, содержащие от нескольких атомов (полиселенид-ионы) до большого числа атомов (высокодисперсный красный аморфный селен).

Теллур. Максимумы поглощения для кристаллического, свежего «аморфного» и «высушенного» после обработки щелочью теллура лежат в области 650 *нм* (см. рис. 1).

Взаимодействие теллура с растворами щелочи сопровождается образованием полителлурид- и теллурит-ионов. Часть растворенного теллура превращается в аморфную модификацию, устойчивость которой даже в щелочных растворах невысокая (в отличие от аморфного селена). Концентрация общего теллура составляет 0,760 и 0,878 *моль/л* для 6,1 и 10,5 *М* NaOH [2, 3].

Created by free version of 2PDF

Buketov University

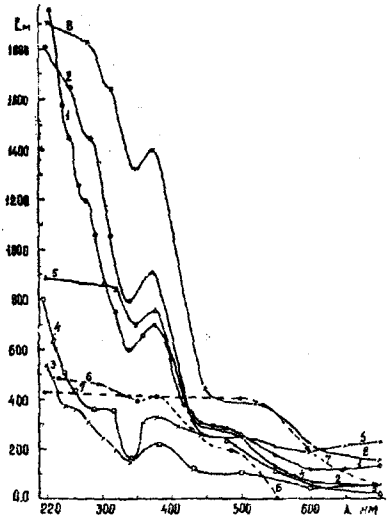


Рис. 3. Спектры поглощения элементарного селена в растворах едкого натра. Концентрация NaOH (М): *1* – 1,0; *2* – 2,0; *3* – 2/2$_{щел}$; *4* – 2,2$_{вод}$; *5* – 4,0; *6* – 8,0; *7* 12,0; *8* – 12/4$_{щел}$.

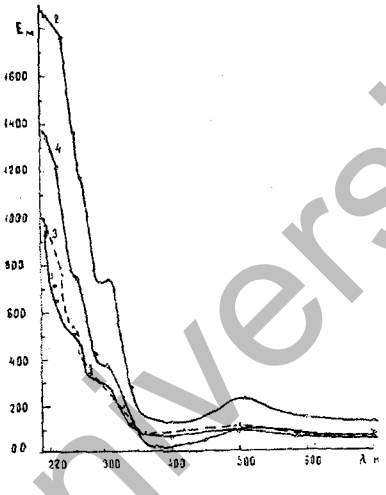


Рис. 4. Спектры поглощения элементарного теллура в растворах едкого натра. Концентрация NaOH (М): *1* – 6,1; *2* – 8,0; *3* – 8/1,3$_{щел}$; *4* – 10,5.

Теллур в растворах едкого натра характеризуется поглощениями с максимумами около 265, 305 и 510 *нм* (рис. 4). Коэффициент экстинкции для поглощения при 510 *нм* остается в интервале 100-200 для всех концентраций щелочи. Для поглощения в более высокочастотной области коэффициенты меняются в широком интервале. Это, по-видимому, связано с тем, что взаимодействие теллура со щелочными растворами протекает в значительно более слабой степени, чем серы и селена.

Таким образом, информация, полученная из анализа электронных спектров продуктов взаимодействия элементарных халькогенов с водными растворами едкого натра, в какой-то мере подтверждает сделанные нами ранее [3] выводы о механизме этого процесса, а также цепеобразную структуру полихалькогенидных соединений.

Щелочь (или гидроксил-ионы) играет решающую роль и в процессе активации халькогена, и в стабилизации дисперсного его состояния. Если в случае с серой взаимодействие доходит до образования полисульфид-иона и стехиометрического количества тиосульфат-иона, то в случае с селеном процесс протекает с образованием высокодисперсного

Created by free version of 2PDF

Buketov University

красного селена. Примечательно, что количество образующегося аморфного селена пропорционально количеству щелочи: величина $OH^-/Se_{кр.\ аморф.}$, определенная из АДТА, близка к единице.

В дальнейшем мы нашли ее химическими методами. И в этом случае она приближается к единице. Вообще селен по отношению к щелочным растворам оказался в особом положении: взаимодействие с гидроксил-ионами не заходит так далеко, как в случае с серой и в то же время его кристаллическая решетка в смысле отщепления «цепей» оказалась менее прочной, чем у теллура.

При анализе полученных электронных спектров важно учитывать, что в случае с серой и селеном как повышение концентрации щелочи (и, следовательно, увеличение степени полисульфидности и количества дисперсного аморфного селена), так и переход от аморфных форм селена к кристаллическим приводят к сдвигу низкочастотной полосы поглощения в область более длинных волн. Это связано, по-видимому, с тем, что удлинение цепей халькогенов должно сопровождаться некоторым ослаблением ковалентных связей между атомами, которое, однако, не влияет на высокочастотные полосы поглощения, обусловленные электронными переходами с более высокой энергией.

Выводы

Получены электронные спектры в области 220-700 *нм* продуктов взаимодействия элементарных серы, селена и теллура с водными растворами едкого натра.

На основании экспериментальных данных предполагается цепеобразная структура полихалькогенидных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. З. Угорец, К.Т. Рустембеков, К.М. Ахметов, Е.А. Букетов. Термографическое исследование взаимодействия элементарной серы со щелочными растворами. В сб. «Химия и технология гидрометаллургических процессов». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1972, С. 77.

2. К.Т. Рустембеков, М.З. Угорец, Е.А. Букетов, К.М. Ахметов. Исследование взаимодействия селена и теллура со щелочными растворами методом ДТА. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1974, № 2, С. 25.

3. М.З. Угорец, О.И. Семина, К.Т. Рустембеков, К.М. Ахметов. Исследование взаимодействия халькогенов со щелочными растворами. В сб. «Химия и технология халькогенов и фосфора». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1973, С. 21.

4. И.Г. Зайцева, Т.Н. Грейвер. Полиселениды натрия. «Ж. прикл. хим.», 1967, 40, № 9., С. 1923.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

5. И.Л. Бабенко, А.И. Бусев, М.Ш. Блох. О реакции, протекающей при растворении элементного селена в растворах щелочи. «Ж. прикл. хим.», 1971, 44, № 4, С. 912.

6. А.А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Л., «Химия», 1971.

7. Г. Реми. Курс неорганической химии. Т. 1. М., «Мир», 1972, С. 710.

8. Е.Е. Гурьянова, Я.К. Сыркин, Л.С. Кузина. Реакции обмена атомов серы в полисульфидах. Докл. АН СССР», 1952, 86, № 1, С. 107.

9. Б.Я. Петерсон, Я.Н. Саука. Электронные спектры поглощения полисульфидов калия. «Изв. АН ЛатвССР, серия хим.», 1972, № 1, С. 114.

10. Р. Драго. Физические методы в неорганической химии. М., «Мир», 1967.

11. Ю.Г. Еремин, К.С. Киселева. Спектрофотометрическое исследование анионов S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_4^{2-} в водных растворах. В сб. «Химия и хим. технология». Волгоград, 1968, С. 392.

12. Канродзи Ясуо.– «J. Pharmac. Soc. Iapan», 1963, v. 83, № 5, P. 513.

13. Blandamer M.I., Gross I.M., Symons M.C.R. – «Trans. Faraday Soc.», 1964, v. 60, № 3, P. 494.

14. Teder A.– «Arkiv kemi», 1969, v. 30, № 4, p. 379, v. 31, № 2, p. 173.

15. Т. Мосс. Оптические свойства полупроводников. М., ИЛ., 1961, С.177.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

А. В. ЕМЕЛИНА, Р. И. ПЕЛЮКПАШИДИ,
А. А. КОЖАКОВА, Е. А. БУКЕТОВ

О ВОССТАНОВЛЕНИИ ТЕЛЛУРИТА НАТРИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

В сообщении приводятся и обсуждаются экспериментальные данные по изучению процесса восстановления теллура из щелочных растворов элементарной серой при повышенных температурах.

Использованы синтезированные растворы теллурита натрия с концентрацией теллура 10 *г/л*, а в качестве восстановителя – черенковая сера. Опыты, проведенные в интервале температур 220-260°С в автоклавах из нержавеющей стали емкостью 100-250 *мл*, заканчивались анализом растворов на формы серы и теллура [1-3]. Результаты аналитического контроля показали, что теллурит-ион в щелочных растворах восстанавливается серой при повышенных температурах до элементарного состояния (табл. 1).

Таблица 1

Взаимодействие теллурит-иона с элементарной серой в щелочных растворах

Исходное содержание серы, г	Содержание в растворе свободной щелочи, %/л	Найдено тиотеллурит-иона в пересчете на теллур, г	Найдено элементарного теллура, г	Степень перехода теллурит-ионов в тиотеллурит-ионы, %
0.5	15	0,968	0,032	96,0
1.5	15	0,972	0,027	97,2
0.5	30	0,959	0,421	96,0
1,5	30	0,982	0,154	98,2
1.0	50	0,981	0,189	98,1
2,0	50	0,990	0,110	99,0

Основным продуктом окисления серы при 200-220°С является тиосульфат-ион

$$TeO_3^{2-} + 2S \rightarrow S_2O_3^{2-} + Te, \quad (1)$$

при более высоких температурах в конечных продуктах появляется сульфит-ион

$$TeO_3 + S \rightarrow SO_3^{2-} + Te, \quad (2)$$

доля которого с ростом температуры увеличивается. Сравнительно высокая температура (свыше 200°С) реализации процесса восстановления теллурит-иона серой и отсутствие полисульфид-ионов в продуктах реакций (I), (2) дают основание полагать, что взаимодействие в

Created by free version of 2PDF
Buketov University

системе теллурит-элементарная сера-едкий натр проходит через стадию диспропорционирования элементарной серы в щелочи [4, 5]:

$$3S+6OH^- \rightarrow S^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3H_2O, \quad (3)$$

и последующего образования тиотеллурит-иона [6]

$$S^{2-} + TeO_3^{2-} \rightarrow TeS_3^{2-} + 6OH^-. \quad (4)$$

Прямым подтверждением предлагаемого варианта взаимодействия серы с теллурит-ионом являются данные химического анализа растворов, *полученные при длительном кипячении (1,5-2 час)* элементарной серы в щелочном теллурите натрия. Степень перехода теллурит-иона в тиотеллурит при этом составляет 96-98%.

TeS_3^{2-} начинает разлагаться в щелочной среде с выделением элементарного теллура при температуре свыше 180°С. Разложение тиотеллурит-иона – лимитирующая ступень процесса восстановления теллурита серой, поскольку реакции (3), (4) проходят с достаточной скоростью в интервале более низких температур.

Степень прохождения реакции восстановления теллурит-иона серой находится в прямой зависимости от расхода восстановителя и температуры (табл. 2). Изменение концентрации щелочи

Таблица 2

Восстановление теллурит-ионов элементарной серой из препаративных теллуритных растворов

(концентрация Te – 10 *г/л*, объем раствора – 50 *мл*, продолжительность – 2 *час*)

Т, °С	Расход элементарной серы, *мг*	Содержание свободной щелочи в растворе, *г/л*	Найдено тиосульфат-иона в пересчете на серу, *г*	Найдено сульфит-иона в пересчете на серу, *г*	Степень извлечения теллура, %
220	0,093	15	0,086	Отс.	52
	0,188	15	0,148	»	72
	0,250	15	0,246	»	78
	0,125	50	0,115	»	73
	0,250	50	0,202	»	79
240	0,093	15	0,082	0,09	58
	0,188	15	0,162	0,021	85
	0,250	15	0,212	0,036	98
	0,125	50	0,106	0,071	89
	0,250	50	0,168	0,080	89
260	0,093	15	0,069	0,022	63
	0,188	15	0,106	0,081	85
	0,250	15	0,133	0,144	97,9
	0,125	50	0,078	0,048	89,8
	0,250	50	0,108	0,128	94,8

в пределах 10-50 *г/л* существенно на процесс не влияет. Относительно

Created by free version of 2PDF
Buketov University

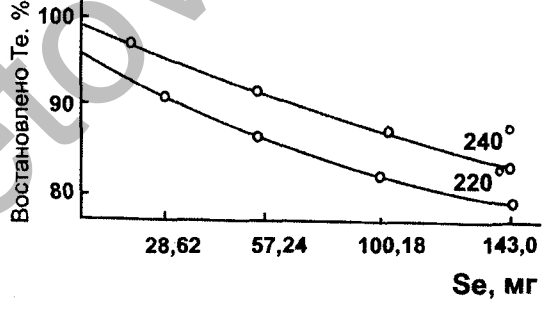
полное восстановление теллурит-иона проходит при 240°С, продолжительности опыта 2 *час* и соотношении исходных реагентов Te:S = 1:1. Такой же эффект достигается и при меньшем расходе восстановителя, но при более высокой температуре. Это объясняется тем, что первоначальный недостаток восстановителя восполняется участием окисленных форм серы ($S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-}) [8-10]. Снижение серы (менее стехиометрии) исключает образование полисульфид-ионов, а тем самым – и процесс обратного растворения элементарного теллура в нем [6].

Способ получения кристаллического теллура проверен в лабораторных условиях на производственных растворах, полученных при выщелачивании содового шлака в воде и черновой двуокиси в щелочном растворе. Эксперимент показал, что основные закономерности процесса восстановления теллура из чистых растворов сохраняются и для производственных, однако степень извлечения его из последних ниже (табл. 3). Как выяснилось, причиной этого является наличие окисленных форм селена в производственных растворах (см. рис.), в восстановленных продуктах которого элементарный теллур сравнительно неплохо растворяется:

$$Te + SSe^{2-}_2 \rightarrow TeSSe^{2-}_2, \quad (5)$$

$$Te + Se^{2-}_n \rightarrow TeSe^{2-}_n. \quad (6)$$

Наиболее эффективно теллур извлекается из производственных растворов при 240-260°С, продолжительности 1,5-2 *час* и расходе 1 *г/л* теллура.



Зависимость степени извлечения теллура из раствора от содержания в нем селенита (расход Se: Te = 0,25;1 *г*, продолжительность опыта 2 *час*, объем раствора – 50 *мл*).

Химический и спектральный анализы, выполненные в Центральной лаборатории ПМЭЗ, показали, что теллур, полученный из черновой двуокиси, сравнительно чист и только по селену не укладывается в ГОСТ высшего

Created by free version of 2PDF
Buketov University

сорта (ТА-1).Теллур, полученный из содового шлака, содержит 99,4% Te и 0,4% Se, значительно чище технического, но по содержанию не удовлетворяет требованию ГОСТа (Т-1) первого сорта.

Таблица 3

Восстановление теллура элементарной серой из растворов, полученных при выщелачивании содистых шлаков и черновой двуокиси теллура
(объем раствора – 200 *мл*, продолжительность – 2 *час*)

T, °C	Расход восстановителя S, *мг*	Содержание свободной щелочи, *г/л*	Степень восстановления теллура, %	Результаты анализа			
				Количество в пересчете на серу, *мг*			
				Тиосульфат-иона	Сульфит-иона	Сульфат-иона	Селено-сульфат-иона
Содово-щелочные растворы, полученные при выщелачивании содового шлака. Содержание Te 28 г/л, Se 6,34 г/л							
220	250	-	49	53	Отс.	Отс.	Отс.
	375	-	52	96,1	»	»	»
	125	10	59	69,8	»	»	»
	250	25	63	120,2	»	»	»
240	250	-	67	56,2	9,2	68,3	14,3
	250	25	83	122,1	22,5	Отс.	20,4
260	250	-	78	86,0	32,4	122,6	18,3
	250	25	87	88,4	68,4	Отс.	24,2
	250	50	83	86,3	39,8	»	24,7
Щелочные растворы, полученные при выщелачивании черновой двуокиси теллура. Содержание Te 57,4 г/л, Se 0,78 г/л							
240	800	10	97,80	493,8	201,2	Отс.	4,3
	1000	10	98,35	582,9	212,1	»	6,1
	1200	10	98,40	841,6	244,7	»	6,8
260	800	10	99,10	324,3	426,8	»	32,6
	1000	10	98,59	684,2	416,7	»	36,7
	1800	10	99,00	739,6	382,6	»	38,5

Предлагаемый способ получения кристаллического теллура выгодно отличается от существующих быстротой процесса, сравнительно высокой степенью извлечения, удовлетворительной чистотой получаемого теллура и может быть рекомендован для переработки черновой двуокиси теллура и теллуристых содовых шлаков в товарный продукт.

Выводы

Изучено взаимодействие теллурит-иона с элементарной серой в щелочной среде при повышенных температурах.

Установлено, что основными ступенями процесса восстановления теллура (IV) серой являются образование и разложение (при более высоких температурах) тритиотеллурит-иона.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Степень извлечения теллура находится в прямой зависимости от расхода восстановителя и температуры. Определены оптимальные условия наиболее полного извлечения теллура из растворов.

Способ получения кристаллического теллура проверен на производственных растворах, полученных выщелачиванием содового шлака и черновой двуокиси теллура. Выяснена природа влияния различных форм селена на процесс восстановления теллура серой из производственных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.П. Крешков, А.П. Сенецкая. Определение сульфидов, сульфитов при их совместном присутствии. «Научн. докл. высш. школы хим. и хим. технол,», 1958, № 1, С. 68.

2. Kurtenacker A., Wollak R..– «Z. anorg. und allg. Chem.», 1927, 161, 201.

3. М.Ж. Махметов, А.Н. Полукаров. Раздельное определение теллуритов, теллуратов, селенитов и селенатов. В сб. «Гетерогенные процессы в водных средах». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1967, С. 55.

4. К. Неницеску. Общая химия. М., «Мир», 1968.

5. М.З. Угорец, К.Т. Рустембеков, К.М. Ахметов, Е.А. Букетов. Термографическое исследование взаимодействия элементарной серы со щелочными растворами. В сб. «Химия и технология гидрометаллургических процессов». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1972, С. 77.

6. Т.Н. Грейвер, И.И. Зайцева. Взаимодействие теллура с растворами сульфидов и серы с растворами теллуридов. «Ж. прикл. хим.», 1967, № 9, С. 1920.

7. А.В. Калякина, Р.И. Пелюкпашиди. Синтез и некоторые свойства тритиотеллурита натрия. В сб. «Химия и технология гидрометаллургических процессов». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1972, С. 123.

8. А.В. Калякина, Е.А. Букетов, А.А. Кожакова, А.Н. Полукаров. О взаимодействии теллурита с сульфитом натрия в водных растворах при повышенных температурах. В сб. «Гидрохимические процессы в щелочной среде». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1970, С. 22.

9. А.В. Калякина, Р.И. Пелюкпашиди. О взаимодействии теллурита с тиосульфат- и селеносульфат-ионами в водно-щелочных растворах. В сб. «Химия и технология халькогенов и фосфора». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1973, С. 8.

9. А.В. Калякина, А.А. Кожакова, Е.А. Букетов, А.Н. Полукаров. Разложение тиосульфат-иона при повышенных температурах. В сб. «Химия и технология селена и теллура и редких щелочных металлов». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1969, С. 72.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ С С Р
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том 25

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ОБЖИГА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ С С Р
Алма-Ата·1 9 7 4

Buketov university
Created by free version of 2PDF

В сборнике представлены результаты исследования процессов обжига сырья цветной металлургии и некоторых попутных продуктов химической промышленности. Рассматриваются вопросы применения и автоматизации шахтного обжига, результаты использования рационального планирования эксперимента. Включены исследования термических превращений природных и искусственных неорганических соединений. Изучены диаграммы плавкости двойных систем на основе ацетатов цинка и кадмия (металл-селен-кислород), а также термическая устойчивость натриевых тиосолей мышьяка и комплексных соединений оксалатов цветных металлов. Дан математический анализ поведения природных алунитов при обжиге.

Книга рассчитана на инженеров и научных работников по металлургии, цветных и редких металлов, химиков-неоргаников, а также на студентов старших курсов соответствующего профиля.

Редакционная коллегия:
Д. Н. Абишев (ответственный редактор),
М. И. Бакеев, С. М. Исабаев, В. П. Малышев, А. С. Садуакасов,
В. Г. Шкодин (ответственный секретарь).

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Е. А. БУКЕТОВ, В. П. МАЛЫШЕВ, В. Г. ШКОДИН,
С. В. БЕЛЯЕВ, М. З. УГОРЕЦ, Г. В. МАКАРОВ,
Г. Г. БЕРЕЗИН

О ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНО-СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБЖИГА В ШАХТНЫХ ПЕЧАХ

Коллективные медно-свинцовые концентраты ДГМК содержат значительное количество свинца и сравнительно мало меди (*вес. %*): 12,48-13,55 Cu; 13,47-14,21 Pb; 2,48-2,86 Fe; 1,40-1,88 Zn; 7,66-8,66 S; 40,28-43,50 SiO_2; 2,14-3,15 CaO; 0,72-1,5 MgO; 6,75-7,22 Al_2O_3; 0,25 As. Это осложняет их переработку по традиционным пирометаллургическим схемам медеплавильного производства, так как удаление свинца в «голове» процесса связано с большими трудностями. Присутствие же его во всех переделах пирометаллургии меди вплоть до электролитического рафинирования обусловливает высокие потери свинца и ухудшает технико-экономические показатели выплавки меди.

Для выяснения возможностей переработки данного концентрата по стадиям обжиг-выщелачивание огарка с извлечением меди – плавка кеков с получением чернового свинца были проведены лабораторные и укрупненно-лабораторные испытания.

Исследования, проведенные в Химико-металлургическом институте, показали перспективность и экономическую целесообразность использования аппаратов шахтного типа для различных видов обжига гранулированных материалов. Шахтные печи внедрены и успешно эксплуатируются на операциях обжига медеэлектролитных шламов с содой [1] и сушки джезказганских медных концентратов перед плавкой их в конвертере [2, 3]. Аналогичные печи установлены на ДГМК для сушки гранул перед электроплавкой. Учитывая высокие технико-экономические показатели шахтного процесса, обжиг медно-свинцового концентрата проводился в шахтной печи.

Концентрат окатывали на грануляторе с диаметром чаши 200 *мм* при угле наклона 38-42° и скорости вращения 16 *об/мин*. В качестве крепителя применяли воду. В исследованиях использовали гранулы трех классов – 6-9, 9-12, 12-15 *мм* влажностью 8-10%. Сырые, высушенные и обожженные гранулы испытывали на статическую и ударную прочность. Установлено, что статическая прочность возрастает, а ударная убывает с увеличением размера гранул.

Так, для классов 6-9 и 12-15 *мм* статическая прочность сырых

Created by free version of 2PDF
Buketov University

гранул в среднем 0,1 и 0,5 *кг/гранул,* а ударная – 88 и 54% целых гранул при сбрасывании с высоты 1 *м.* При использовании загрузочной течки, принятой в конструкции шахтной печи для окислительного спекания [1], существующая прочность гранул вполне достаточна. Обожженные при 700°С в течение часа гранулы всех классов обладают значительной статической (до 60 *кг/гранул)* и ударной прочностью (100% целых гранул при сбрасывании с двухметровой высоты).

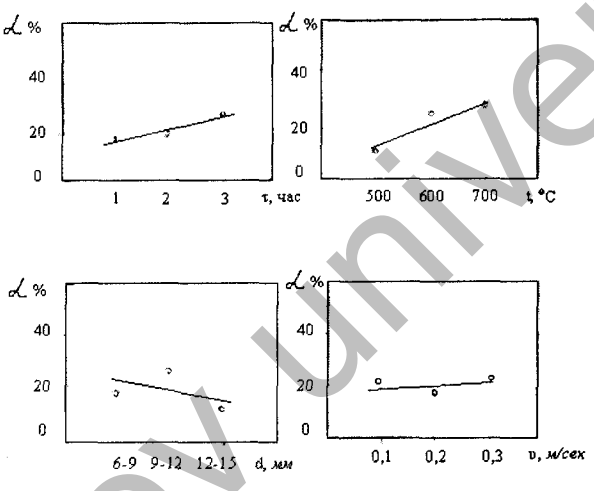


Рис. 1. Зависимость степени десульфуризации (α) от продолжительности обжига (τ), температуры (*t*), размера гранул (*d*), скорости воздуха на свободное сечение реактора (*υ*).

Навеску гранул для обжига (15-20 *г)* загружали на решетку из нержавеющей стали, впаянную в кварцевый цилиндрический реактор диаметром 25 *мм,* установленный в вертикальную трубчатую электропечь. Под решетку подавали воздух, контролируя расход реометром.

Заданная температура поддерживалась в реакторе с помощью электронного потенциометра с точностью ±5°.

В качестве датчика использовали хромель-алюмеливую термопару, спай которой устанавливался в слое гранул. Исследовали влияние продолжительности (τ), температуры (t), размера гранул (d), скорости дутья (v). Пределы изменения факторов τ=1-3 *час,* t = 500-700°С, d = (6-9)-(12-15) *мм,* v = 0,1-0,3 *м/сек* на свободное сечение ячейки. Опыты вели по методике рационального планирования экспериментов в наи-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

более сокращенном виде с обработкой данных по уравнениям нелинейной множественной корреляции [4]. Ввиду поискового характера исследований полученные уравнения применимы лишь для ориентировочной, качественной оценки показателей процессов обжига и выщелачивания. Частные зависимости степени десульфуризации (α) от исследуемых факторов представлены на рисунке 1 и выражаются уравнениями

$$\alpha = 10{,}23+4{,}55\tau, \qquad \alpha = 0{,}08t - 27{,}8,$$
$$\alpha = 32{,}98 - 1{,}3d, \qquad \alpha = 19{,}33+3{,}0v.$$

Анализ зависимостей свидетельствует, что на процесс десульфуризации в большей степени влияет температура, в меньшей – скорость воздуха.

Обобщенное многофакторное уравнение имеет вид

$$\alpha = \frac{(10{,}23 + 4{,}55\tau)(0{,}08t - 27{,}8)(32{,}98 - 1{,}3d)(19{,}33 + 3{,}0v)}{7552{,}61}$$

При оптимальных условиях (t =700°C, τ = 3 *час*, d = 6-9 *мм*, v = 0,3 *м/сек)* степень десульфуризации составляет 33,8%. По данным химического анализа огарка, 93% оставшейся в нем серы находится в форме сульфатов, что благоприятно для последующей гидрометаллургической переработки.

Измельченный огарок выщелачивали раствором серной кислоты концентрацией 50 *г/л* в течение двух часов при температуре 70-80°C и механическом перемешивании. Кеки промывали исходным раствором H_2SO_4. В результате обработки полученных данных найдены частые зависимости перехода меди (β_{Cu}) и железа (β_{Fe}) в раствор от параметров обжига (рис. 2). В обоих случаях наибольшее воздействие на процесс оказывает температура, наименьшее – продолжительность обжига:

$$\beta_{Cu} = 60{,}3+0{,}65\tau, \qquad \beta_{Fe} = 57{,}7 - 3{,}5\tau$$
$$\beta_{Cu} = 0{,}12t - 13{,}77, \qquad \beta_{Fe} = 201{,}0 - 0{,}25t,$$
$$\beta_{Cu} = 106{,}5 - 4{,}28d, \qquad \beta_{Fe} = 29{,}7+2{,}0d,$$
$$\beta_{Cu} = 15{,}96+228{,}0v, \qquad \beta_{Fe} = 59{,}5 - 44{,}0v$$

Обобщенные уравнения имеют вид

$$\beta_{Cu} = \frac{(60{,}3 + 0{,}65\tau)(0{,}12t - 13{,}77)(106{,}5 - 4{,}28d)(15{,}96 + 228{,}0v)}{233460{,}4}$$

$$\beta_{Fe} = \frac{(57{,}7 - 3{,}5\tau)(201{,}0t - 0{,}25)(29{,}7 + 2{,}0d)(59{,}5 - 44{,}0v)}{131096{,}5}$$

При обжиге в оптимальных условиях (t = 700°C, τ = 3 *час*, d = 6-9 *мм*, v = 0,3 *м/сек)* выход растворимой меди составит 88,7%; при этом в

Bukeiov university

Created by free version of 2PDF

раствор перейдет 20,5% железа. Неполное извлечение меди объясняется, очевидно, образованием при обжиге ферритов ($CuO \cdot Fe_2O_3$ и $Cu_2O \cdot Fe_2O_3$), нерастворимых в разбавленной серной кислоте.

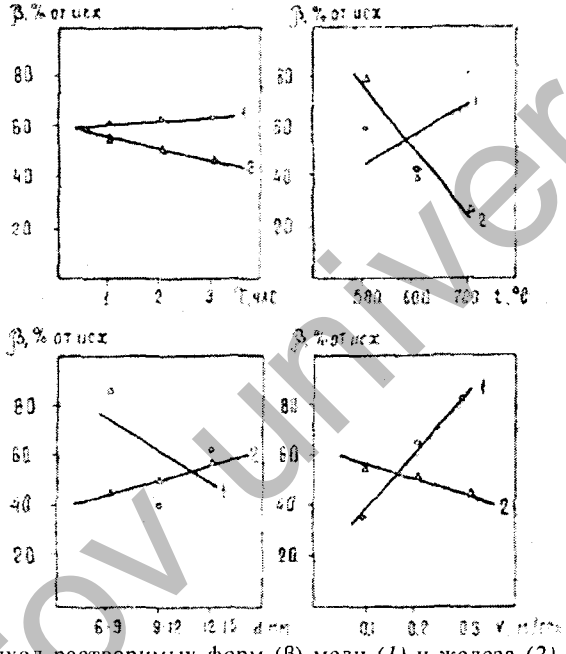


Рис. 2. Выход растворимых форм (β) меди *(1)* и железа *(2)* от продолжительности (τ) и температуры (t) обжига, размера гранул *(d)* и скорости воздуха на свободное сечение реактора (*v*).

Окислительно-сульфатизирующий обжиг медно-свинцового концентрата в укрупненно-лабораторном масштабе проводили на шахтной печи непрерывного действия производительностью 50 *кг/сутки* [5]. Гранулы класса 6-9 *мм* окатывали на грануляторе с диаметром чаши 1 *м*. Прочность их заметно отличалась от прочности гранул того же класса, полученных в лабораторных условиях и составляла в среднем для сырых гранул 0,5 *кг/гранул*. Это объясняется тем, что при окатывании концентрата на грануляторе с большим диаметром чаши усиливается процесс самопроизвольного разрушения слабых и дефектных гранул. Таким образом, в готовый продукт попадают лишь наиболее прочные гранулы.

Заданная температура процесса обжига обеспечивалась подачей в

Buketov University
Created by free version of 2PDF

печь воздуха, нагреваемого до необходимой температуры в электрокалориферах[1].

Для нормальной работы нагревательных элементов калорифера (силитовых стержней) требуется свободная посадка их контактных частей. Это исключает возможность герметизации калорифера, а, следовательно, и точного фиксирования расхода воздуха. Поэтому движение газового потока на данной установке обеспечивалось вытяжными средствами. Измеряемый на выходе из печи расход газов составлял 10 *м*^{3}*/час.* При этом неопределенная часть воздуха подсасывалась через загрузочную воронку, минуя шахту. Полагая эту часть пропорциональной отношению площадей горловины воронки и поперечного сечения шахты, расход воздуха проходящего через шахту, равен 8,35 *м*^{3}*/час.*

Шахта печи квадратного сечения (100x100 *мм)* выполнена из нержавеющей стали и теплоизолирована огнеупорным кирпичом. Высота сыпи материала в печи 1610 *мм.* В средней части шахты для входа горячего воздуха из калориферов прорезаны окна. Температура в печи регулировалась автоматически по показаниям подвижной термопары, расположенной в слое материала и связанной через потенциометр с пускателем электрокалорифера.

Положение максимума температур в печи, как и распределение температур по ее высоте, определяли с помощью этой термопары путем перемещения ее в чехле на любой желаемый уровень.

Обжиг концентрата проводили при заданных температурах в печи – 700 и 750°С. Из распределения температур по высоте сыпи в печи (рис. 3) видно, что время пребывания материала в зоне обжига ограничивается 5-10 *мин.* Поэтому степень десульфуризации при испытаниях составила 15,17% при 700°С и 19,09% при 750°С. Однако после выщелачивания огарков переход меди в слабокислые растворы достиг 90-95%, что свидетельствует о достаточной глубине окислительно-сульфатизирующего обжига. Растворы после однократного выщелачивания содержат 20-30 *г/л* меди и 0,3-0,5 *г/л* железа, которые целесообразно направить в купоросное отделение медеэлектролитного производства. Мышьяк и сурьма в растворах практически отсутствуют (0,04 и 0,004*г/л).* Температура отходящих газов 80-90°С. Газы практически не содержат возгонов цветных и редких металлов. Выход пыли не превышает 1% от загрузки и организация ее улавливания при сравнительно малых скоростях газового потока не требует значительных капитальных

[1] В подготовке и проведении укрупненно-лабораторных исследований участвовали: И.Х. Бауэр, Т.А. Оралов, З.С. Широкова, А.И. Широков, В.А. Ярыгин, В.А. Андиенко, Ю.Н. Кривченков.

Created by free version of 2PDF

Buketov University

вложений, да и затраты на сооружение шахтной печи ниже таковых для других обжиговых аппаратов, например печи КС.

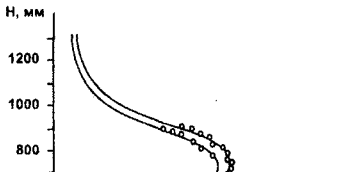


Рис.3. Распределение температур по высоте шахты при заданной температуре обжига 700 (*1*) и 750° (*2*)

Кек после выщелачивания огарка содержит (*вес. %*): 15,38 Pb, 2,39 Cu, 3,30 Fe, 1,15 Zn, 2,90 S, 2,06 CaO, 0,66 MgO, 9,30 $A1_2O_3$, 53,42 SiO_2. Свинец из кека извлекали путем содовой восстановительной плавки в силитовой электропечи при температуре 1200°С. Шихту, состоящую из кека, восстановителя (кокс) и флюса (карбонат натрия), загружали в алундовые тигли.

Печь нагревалась равномерно со скоростью 10 *град/мин.* Температуру измеряли с помощью платино-платинородиевой термопары. Результаты плавки приведены в таблице.

Распределение свинца и меди по продуктам плавки кека с содой

Статьи баланса	Вес материала		Содержание свинца		Распределение свинца, %	Содержание меди		Распределение меди, *отн. %*
	г	%	%	*г*		%	*г*	
Загружено:								
кек	100,0	47,62	15,38	15,38	100,00	2,39	2,39	100,00
сода	100,0	47,62	-	-	-	-	-	-
кокс	10,0	4,76	-	-	-	-	-	-
всего	210,0	100,00	15,38	15,38	100,00	-	2,39	100,00
Получено:								
чернового Pb	14,20	6,76	96,74	13,74	89,35	0,35	0,05	2,09
штейна	3,91	1,86	12,70	0,49	3,18	36,86	1,44	60,25
шлака	155,52	74,06	0,73	1,13	7,34	0,55	0,86	35,98
Потери с отход. газами + невязка	36,37	17,32	-	+0,02	+0,13	-	+0,04	+1,68
	210,00	100,00	-	15,38	100,00	-	2,39	100,00

В черновом металле помимо свинца (96,74%) концентрируются благородные металлы и висмут, которые извлекают на свинцовых заводах. Полученный штейн, богатый свинцом (12,70%) и медью (36,86%), целесообразно возвращать на стадию обжига, а шлак объединять с оборотными конвертерными шлаками медного производства.

Created by free version of 2PDF
Bukitov University

Выводы

1. В лабораторных условиях определены параметры гранулирования концентрата с использованием в качестве крепителя воды. Установлено, что статическая прочность гранул возрастает, а ударная уменьшается с увеличением их размера. При обжиге гранул в неподвижном слое по методике рационального планирования экспериментов в наиболее сокращенном (поисковом) варианте найдено, что оптимальная температура обжига должна быть около 700°С, продолжительность 3 *час.* Размер гранул и скорость воздуха на показатели процесса влияют незначительно.

2. В результате укрупненно-лабораторных исследований, проведенных на шахтной установке непрерывного действия производительностью 50 *кг/сутки,* установлено, что при температуре обжига 700°С степень десульфуризации составляет 15,17%, а при 750°С-19,09%, переход меди в раствор составляет 90%, железа – 20%. Содержание мышьяка и сурьмы не превышает 0,04 и 0,004 *г/л*, соответственно.

3. В результате восстановительной плавки кеков получены черновой свинец (96,74% Pb, 0,35% Cu), штейн (12,70% Pb, 36,86% Cu), шлак (0,73% Pb, 0,55% Cu).

Извлечение свинца в черновой металл составляет 89,35%. Штейн (выход его не более 2%), содержащий в значительном количестве свинец и медь, целесообразно возвращать на стадию обжига, шлак объединять с оборотными конвертерными медными шлаками.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.П. Малышев, В.Г. Шкодин, Л.Д. Кирр, Е.А. Букетов, В.П. Гаргала. Освоение шахтной печи для обжига спекания медеэлектролитных шламов с содой. «Цветные металлы», 1970, № 6, С. 16-20.

2. В.П. Малышев, Б.М. Акимов, Е.А. Букетов, Ю.К. Победоносцев, Б.Г. Переседов, Э.А. Симкин, А.А. Егизаров, Л.И. Меклер, Г.Г. Березин. Переделка печи КС для сушки гранулированного джезказганского концентрата в шахтную печь с наклонной решеткой. «Цветная металлургия». Научно-техн. бюлл, 1969, № 13, С. 3.

3. Б.М. Акимов, Е.А. Букетов, Г.Г. Березин, В.П. Малышев, Л.И. Меклер. Полупромышленные и опытно-промышленные испытания сушки джезказганского концентрата в шахтной печи. В сб.: «Высокотемпературные гетерогенные процессы». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1967, С. 136-147.

4. М.М. Протодьяконов, Р.И. Тедер. Методика рационального планирования экспериментов. М., «Наука», 1970.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

5. Е.А. Букетов, В.П. Малышев. Технологические процессы шахтного обжига в цветной металлургии. Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1973, С. 161.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТОМ 26

ПОДГОТОВКА И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ПЕРЕДЕЛ РУД ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ КАЗАХСТАНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1 9 7 4

475

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборнике рассмотрены вопросы агломерациируд Лисаковского и Сарбайского месторождений, металлургической оценки ок- атышей ЛГОКа и ССГОКа, интенсификации доменной плавки путем подбора рационального шлакового режима, выплавки комплексных ферросплавов и глиноземистого полупродукта из сырья Казахстана. Приведены сведения о превращениях в рудах и углях при термической обработке. Освещены результаты исследований по выявлению общих закономерностей контактного трения при прокатке и построению элементов математической модели сортовой прокатки и другие вопросы.

Сборник рассчитан на работников научных учреждений и промышленных предприятий черной металлургии.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Б. Г. Пластинин (ответственный редактор),
Т. Д. Такенов (ответственный секретарь),
С. С. Волков, С. И. Лаппо, А. А. Акбердин.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

А. Г. РУСАКОВА, Е. А. БУКЕТОВ, Л. Н. РУСАКОВ

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ МАГНЕТИТА

В трактовке механизма окисления магнетита, в особенности на стадии реакционной диффузии, нет единого мнения. По одним данным [1], этот процесс осуществляется только за счет диффузии кислорода через первоначально формирующийся поверхностный слой гематита, по другим [2, 3], наоборот, – почти исключительно за счет диффузионного переноса через этот слой железа. Чаще всего, однако, исходят из представлений о двустороннем (встречном) характере реакционной диффузии, предполагая, что в процессе диффузионного массопереноса участвуют одновременно и железо и кислород [4-6]. Как показано в работах В. И. Архарова [7, 8], диффузия железа через кристаллическую решетку гематита становится возможной только при 600-800°С. Ниже этих температур окисление магнетита происходит практически только за счет диффузии кислорода.

Отсутствие экспериментальных данных о количественном соотношении параметров диффузии железа и кислорода, участвующих в реакционном массопереносе, затрудняет оценку возникающих в зоне кристаллохимической перестройки объемных изменений и сопровождающих их внутрикристаллических напряжений, учет которых в ряде технологических процессов имеет важное практическое значение. С этой целью мы изучили последовательность протекания фазовой перестройки магнетита в гематит в процессе окисления при умеренно повышенных (700-1000°С) температурах и сопоставили расчетные данные о характере объемных изменений, происходящих в зоне кристаллохимической перестройки.

Объектом для исследования послужили железо-рудные окатыши, приготовленные из магнетитового концентрата Соколовско-Сарбайского горно-обогатительного комбината (ССГОКа) и обожженные при температурах 700-1000°С, а также мономинеральные зерна магнетита фракции 0,050-0,063 *мм,* полученные из крупнокристаллической магнетитовой руды и подвергшиеся окислению в токе воздуха, при 700-1000°С в течение 20-60 *мин.* Зерна магнетита указанной фракции, как и зерна магнетита, входящие в состав окатышей, имели монокристаллическое строение.

Параметр кристаллической решетки их оказался (соответственно 8,394 и 8,392 Å) очень близким к параметру «чистого» магнетита (8,391 Å по [9]), что явилось основанием для заключения об отсутствии в их составе избыточной окиси железа.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Макроскопическим изучением частично и полностью окисленных зерен магнетита установили стадийный характер протекания процесса замещения. На первой стадии, начинающейся практически одновременно с формированием наружной гематитовой оболочки толщиной 0,001-0,002 *мм*, этот процесс сводится к образованию внутри зерен магнетита пластинчатых обособлений гематита. Вначале это тонкие

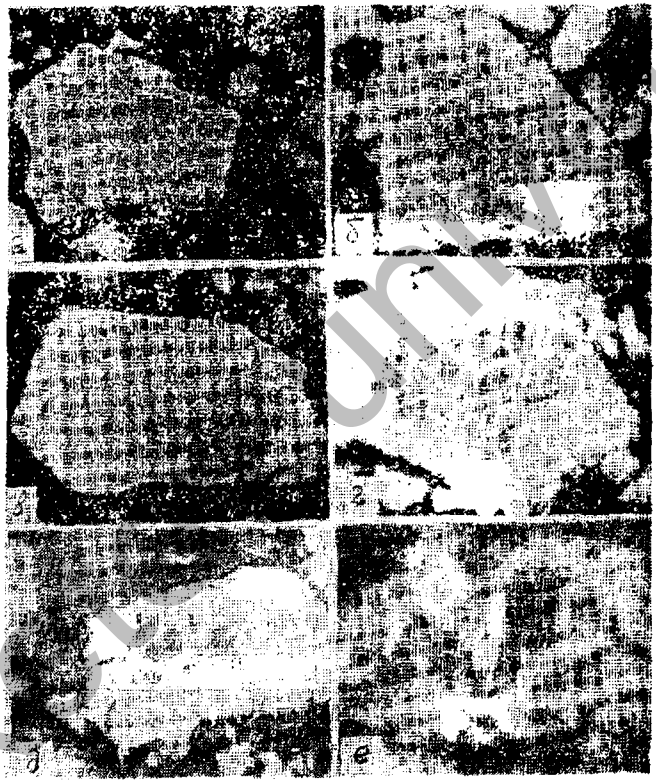


Рис. 1. Характер окисления монокристаллических зерен магнетита: *а*—700°, 20 *мин*; *б* — 800°, 20 *мин*; *в* — 900°, 20 *мин*; *г*—900°, 60 *мин*; *д*—1000°, 20 *мин*; *е*—1000°, 30 *мин* (снято в поляризованном свете). Белое — гематит (*а*—*д*), серое — магнетит, ×575.

волосовидные (рис. 1,а), а затем по мере увеличения продолжительности окисления все более утолщающиеся и растущие в длину пластинки, ориентированные базисной гранью (0001) параллельно октаэдриче-

Created by free version of 2PDF

ским плоскостям (111) в магнетите (рис. *1,б, в*). Характерно, что увеличение количества пластинчатого гематита происходит при практически неизменной толщине наружной гематитовой оболочки (рис. *1,а-в*).

Вторая стадия получает развитие в тот момент, когда растущие пластинки приходят в контактное соприкосновение друг с другом, образуя единую сетчато-ячеистую структуру (рис. *1,б, в*). На этой стадии происходит постепенное утолщение наружной гематитовой оболочки (от периферии к центру) при неизменной ширине ранее сформировавшихся пластинок гематита внутри зерен магнетита (рис. *1,г*). Однако нарастание наружной оболочки осуществляется не строго фронтально, а вдоль примыкающих к ней пластинок гематита, так что даже при почти полном окислении в центре и в периферийных участках исходных зерен нередко сохраняются реликтовые «островки» магнетита (рис. *1,д*).

Характерна четко выявляющаяся закономерность в кристаллооптической ориентировке появляющихся и растущих пластинчатых кристаллов гематита. Каждая такая пластинка имеет монокристаллическое строение, причем оптическая (и кристаллографическая) ориентировка у параллельных пластинок оказывается одинаковой. В поляризованном свете (отраженном) такие пластинки гаснут и просветляются одновременно. При этом первоначально сформировавшаяся ориентировка гематита сохраняется до полного завершения процесса замещения. В итоге на месте монокристаллического зерна магнетита образуется псевдоморфный агрегат, состоящий из четырех взаимно прорастающих монокристаллов гематита (рис. 1,е). Форма такого агрегата полностью сохраняет кристаллическую целостность и очертания исходных зерен магнетита. Поры в них отсутствуют, признаков трещиноватости не наблюдается. Границы кристаллов прямолинейны, либо слабо волнисты.

Заслуживает внимания характер сочленения в местах пересечения решетчатых срастаний гематита. В центральных участках зерен наблюдается тенденция к их выклиниванию, в участках же, прилегающих к наружной гематитовой оболочке, – к расширению и утолщению (рис. 2). Выклинивающийся характер пластинок гематита в центре зерен магнетита морфологически сближает их с аналогичными образованиями, возникающими при распаде твердых растворов [10].

Created by free version of 2PDF

Buketov University

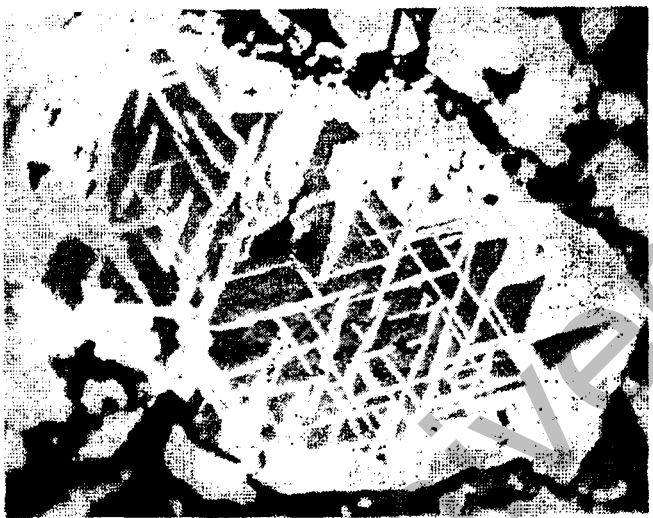


Рис. 2. Характер сочленения пластинок гематита в магнетите. 900°, 20 *мин*. Белое — гематит, серое — магнетит, ×1000.

Однако отсутствие избыточной окиси железа в исходном магнетите и наблюдаемое увеличение количества пластинчатого гематита с увеличением продолжительности окисления не позволяют рассматривать его в качестве продукта распада твердого раствора. Поэтому приходится допустить, что образование пластинок гематита на первой стадии окисления обусловлено диффузионным «выносом» из объема зерна магнетита железа, в результате чего магнетит в ходе окисления постоянно оказывается пересыщенным окисью железа, которая и обособляется вдоль октаэдрических плоскостей в виде гематита.

Таким образом, первую стадию реакционного замещения магнетита гематитом можно рассматривать как стадию диффузионного выноса железа из объема магнетита к границе раздела его с гематитом наружной оболочки и далее через эту оболочку на ее внешнюю поверхность, где железо, окисляясь кислородом газовой фазы, образует гематит, поступающий на достройку наружной гематитовой оболочки. Схематически этот процесс можно представить следующими реакциями:

$$6Fe_3O_4 \xrightarrow{-2(Fe^{2+}+2e)} 8(\alpha\text{-}Fe_2O_3)_{\text{пл. гем}} \quad (1)$$

$$2(Fe^{2+} + 2e) + 1{,}5\,(O_2)_{\text{адс}} \rightarrow (\alpha\text{-}Fe_2O_3)_{\text{гем. н. сл}} \quad (2)$$

Created by free version of 2PDF
Buketov University

$$6Fe_3O_4 + 1{,}5\,(O_2)_{адс} \rightarrow 9\alpha\text{-}Fe_2O_3 \qquad (3)$$

Как видно из приведенных уравнений, количество пластинчатого гематита $[8(\alpha\text{-}Fe_2O_3)_{пл.гем}]$, образующегося в результате диффузионного «выноса» железа внутри зерен магнетита, в 8 раз превышает количество гематита, образующегося на внешней поверхности гематитовой оболочки $[(\alpha\text{-}Fe_2O_3)_{гем.\ н.сл.}]$.

Расширение пластинчатых образований в местах сочленения (что имеет место на второй стадии окисления магнетита) является одним из наиболее достоверных признаков реакционного замещения, идущего с привносом одного из компонентов, вызывающего это замещение [10]. В указанном случае таким компонентом может быть только кислород. Поэтому вторую стадию реакционного замещения магнетита гематитом можно рассматривать как результат диффузионного «переноса» через наружный гематитовый слой кислорода:

$$2Fe_3O_4 \xrightarrow{+(O)диф} 3\alpha\text{-}Fe_2O_3, \qquad (4)$$

причем диффузия кислорода осуществляется в основном по границам зерен гематита, иначе фронт окисления сохранял бы строгую фронтальность. Развитию поверхностной (межграничной) диффузии кислорода способствует и линейно-вытянутая форма кристаллов гематита.

Максимально наблюдаемое количество пластинчатого гематита внутри зерен магнетита (1 стадия окисления) составляет около 20% при 800°С и около 16% при 1000°С.

С учетом этого суммарное протекание процесса окисления зерен магнетита (по стадиям) можно отразить (после соответствующего пересчета) в виде следующих реакций:

$$28Fe_3O_4 \xrightarrow{-2\,(Fe^{2+} + 2e)диф.} 22Fe_3O_4 + 8\alpha\text{-}Fe_2O_3 \qquad (5)$$

$$22Fe_3O_4 \xrightarrow{+11(0)\ диф.} 33\alpha\text{-}Fe_2O_3 \qquad (6)$$

$$28Fe_3O_4 \xrightarrow{-2\,(Fe^{2+} + 2e)диф.\ +11(0)\ диф.} 41\alpha\text{-}Fe_2O_3. \qquad (7)$$

Реакция (5) отражает протекание первой, а реакция (6) – второй стадии процесса кристаллохимической перестройки магнетита в гематит, реакция (7) – суммарный результат окисления магнетита, включающий обе стадии кристаллохимической перестройки, но не учитывающий образование гематита на наружной поверхности зерен за счет продиффундировавших на первой стадии частиц железа.

С целью сопоставления объемных изменений, происходящих в зонах кристаллохимической перестройки на первой и второй стадиях окисле-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

ния, провели расчет объема исходных и конечных продуктов реакций (1)-(7) (см. табл.). Методика расчета заключалась в следующем. Исходя из параметров кристаллических решеток магнетита и гематита, вычисляли объем элементарной ячейки V_{Fe3O4} и $V_{\alpha\text{-}Fe2O3}$ по формулам

$$VFe_3O_4 = a^3(Å)^3, \quad (8)$$

$$V_{\alpha-Fe_3O_4} = a^2 \frac{c\sqrt{3}}{2}(A)^3, \quad (9)$$

находили молекулярный объем (V_o (Fe_3O_4)) и (V_0(α-Fe_2O_3)), т. е. объем элементарной ячейки на одну формульную единицу (молекулу):

$$V_0 = V/Z. \quad (10)$$

По стехиометрической записи уравнений реакций (1) – (7) определялось изменение объема (ΔV) в процентах к объему исходных фаз, происходящее в зоне кристаллохимической перестройки. Как показывает расчет (см. табл.), на первой стадии реакционной диффузии имеет место небольшое уменьшение объема вещества в зоне кристаллохимической перестройки (реакция 5), компенсируемое увеличением объема на второй стадии (реакция 6).

Объемные соотношения минеральных фаз в процессе кристаллохимической перестройки магнетита в гематит

Реакция	Уравнение реакции	Объем, Å^3		Объемный эффект	
		исходных фаз	продуктов реакции	Å^3	%
1	$6Fe_3O_4 \xrightarrow{-2(Fe^{2+}+2e)} 8\alpha\text{-}Fe_2O_3$	443,64	403,76	-39,88	-9,02
4	$2Fe_3O_4 \xrightarrow{+O_2 диф} 3\alpha\text{-}Fe_2O_3$	147,88	151,41	+3,53	+2,38
5	$28Fe_3O_4 \xrightarrow{-2(Fe^{2+}+2e)} 22Fe_3O_4 + 8\alpha\text{-}Fe_2O_3$	2070,32	2030,44	-39,88	-1,93
6	$22Fe_3O_4 \xrightarrow{+11(0) диф.} 33\alpha\text{-}Fe_2O_3$	1626,68	1665,41	+38,83	+2,38
7	$8Fe_3O_4 \xrightarrow{-2(Fe^{2+}+2e)+11(0)} 41\alpha\text{-}Fe_2O_3$	2070,32	2069,27	-1,05	-0,05

Примечание. В расчетах исходили из параметров кристаллохимических решеток: для Fe_3O_4 a = 8,394 A; z = 8; для α-Fe_2O_3 a= 5,04 A, c = 13,77 A, z = 6 [9].

Суммарное же изменение объема в ходе кристаллохимического замещения магнетита гематитом оказывается близким к нулю (реакция 7, табл.). Увеличивается лишь общий объем продуктов окисления за

Created by free version of 2PDF
Bukatov university

счет реакции (2), не принимающей непосредственного участия в акте кристаллохимической перестройки.

Полученные расчетные данные хорошо согласуются и с наблюдаемыми структурными взаимоотношениями формирующегося на месте магнетита псевдоморфного агрегата гематита (рис. 1, *е*), не обнаруживающими признаков деформационных напряжений.

Рассмотренные схемы кристаллохимического превращения магнетита в гематит справедливы для температур не превышающих 800°С, когда растворимость окиси железа в магнетите незначительна. При температурах, приближающихся к 1000°, область гомогенности магнетита заметно расширяется [11]. Поэтому стадии формирования пластинчатого гематита в теле зерен магнетита предшествует стадия образования твердого раствора Fe_3O_4-Fe_2O_3. Для температуры 1000°С, при которой растворимость Fe_2O_3 в магнетите составляет около 4,2% [11], состав образующегося твердого раствора отвечает формуле $Fe_{2,985}O_4$.

Стадийность протекания процесса окисления магнетита при этой температуре можно представить следующими реакциями:

$$28Fe_3O_4 \xrightarrow{-0{,}42\,(Fe^{2+} + 2e)} 28Fe_{2,985}O_4, \qquad (11)$$

$$28Fe_{2,985}O_4 \xrightarrow{-1{,}58(Fe^{2+} + 2e)} 23{,}03Fe_{2,985}O_4 + 6{,}63\alpha\text{-}Fe_2O_3 \qquad (12)$$

$$23{,}03Fe_{2,985}O_4 + 6{,}63\alpha\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{+11(0)\ диф.} 41\alpha\text{-}Fe_2O_3. \qquad (13)$$

В связи с образованием твердого раствора на первой стадии реакционного замещения магнетита гематитом количество пластинчатого гематита несколько уменьшается (по сравнению с температурой обжига 800°С), опускаясь с 20 до 16%, что и отмечается при микроскопических наблюдениях.

Приведенные данные свидетельствуют, что процесс реакционной диффузии при окислении магнетита протекает стадийно и не сопровождается накоплением упруго-деформационных напряжений в зоне кристаллохимической перестройки. Смена диффузионного механизма при переходе от первой стадии окисления ко второй обусловлена чисто структурными причинами, когда из-за образования большого количества межфазных границ (в связи с формированием пластинчатого гематита) диффузионный перенос ионов железа и электронов резко затормаживается. Получающая развитие на второй стадии реакционного замещения диффузия кислорода через гематитовый слой (в отличие от диффузии железа) относится к типу поверхностной, межграничной. С достаточно высокой скоростью она протекает лишь при температурах 950-1000°С.

Created by free version of 2PDF

Belarusian University

При окислении магнетита исследованной крупности соотношение чисел массопереноса железа и кислорода в ходе реакционной диффузии оказалось близким к 2:11, что отвечает минимуму объемных изменений в зоне кристаллохимической перестройки. С повышением крупности зерен магнетита указанное соотношение может измениться в сторону понижения. В этом случае можно ожидать появления деформационных напряжений.

Выводы

1. Окисление монокристаллическихзерен магнетита осуществляется путем двусторонней диффузии железа и кислорода через первоначально формирующийся поверхностный слой гематита, но протекает в две разделенных во времени стадии.

2. На первой стадии реакционного замещения магнетита гематитом получает развитие диффузионный «вынос» железа (Fe^{2+} + 2e) из объема магнетита на его внешнюю поверхность. Итогом этой стадии является формирование пластинчатого гематита в теле зерен магнетита.

3. На второй стадии имеет место диффузионный перенос кислорода через первоначально сформированный наружный гематитовый слой, в результате чего процесс замещения приобретает фронтальный характер.

4. Суммарный объемный эффект кристаллохимического превращения магнетита в гематит близок к нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. 2. М., ИЛ, 1963, С. 86-91.

2. Simnad M.H., Davies M.T., Birschena11 C.E. – «Transactions Institution Mining metallurgical Engineers», 1951, 191, P. 889.

3. Н.В. Белов. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов. В сб. «Вопросы минералогии и петрографии». М., Изд-во АН СССР, 1953, С. 7.

4. В.И. Архаров. Окисление металлов при высоких температурах. М., Металлургиздат, 1945.

5. С.Т. Ростовцев. Теория металлургических процессов. М., Металлургиздат, 1956, С. 203.

6. О.А. Есин, П.В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 1. М., Металлургиздат, 1962, С. 466-483.

7. В.И. Архаров, Б.С. Борисов. – «Физика металлов и металловедение», 1956, 3, С. 460, 471.

Created by free version of 2PDF

8. В.И. Архаров, З.П. Кичигина. – Там же, С. 269.
9. Х. Штрунц. Минералогические таблицы (перевод с нем.). М., Госгортехиздат, 1962, С. 129-135.
10. А.Г. Бетехтин. и др. Текстуры и структуры руд. М., Гостехиздат, 1958, С. 179-276.
11. Н.А. Торопов. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. (Справочник, вып. 2). М., «Наука», 1970, С. 300.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТОМ 28

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СЕРЫ, СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1 9 7 8

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборнике приведены результаты исследований по химии и технологии серы, селена, теллура, сульфидов, селенидов и теллуридов металлов. Большое внимание уделено физико-химическим основам процессов обжига и спекания медеэлектролитных шламов и щелочного электрохимического их выщелачивания с целью извлечения селена и теллура. В ряде работ рассмотрено поведение селена и теллура в контакте с водными и водно-щелочными, растворами. Представлены также результаты исследовании по термическому разложению пирита и арсенопирита с выделением серы, изучено поведение сульфидов свинца и меди в щелочных растворах в отсутствие окислителей.

Сборник предназначен для инженерно-технических работников научно-исследовательских, проектных и, учебных институтов и промышленных предприятий цветной металлургии и химической промышленности, а также для студентов старших курсов соответствующих специальностей.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
Д. Н. Абишев (ответственный редактор),
С. М. Исабаев, В. П. Малышев,
О. И. Сёмина (ответственный секретарь),
М. З, Угорец

Buketov University
Created by free version of 2PDF

М. З. УГОРЕЦ, Л. С. ПИВОВАРОВА,
О. И. СЕМИНА, А. С. АНТОНОВ,
Е. А. БУКЕТОВ, К. Т. РУСТЕМБЕКОВ,
В. В. ПРИГОРОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ СЕЛЕНА ИЗ МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ОБРАБОТКИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Гидрометаллургические щелочные методы извлечения селена и теллура из медеэлектролитных шламов [1-7] имеют ряд существенных преимуществ перед пирометаллургическими методами. Однако почти все предложенные до сих пор варианты щелочного выщелачивания предусматривают окисление либо кислородом в автоклаве, либо при анодном электровыщелачивании [7]. Их принципиальным недостатком является образование в растворе преимущественно шестивалентного селена, который, как известно, трудно восстановить до элементарного. Исходя из сведений о халькогенсодержащих компонентах медеэлектролитных шламов [7], можно было предположить, что восстановительное щелочное выщелачивание шламов позволит перевести селен и теллур в раствор в виде селенид- и теллурид-ионов. Получение элементарных селена и теллура в этом случае существенно облегчается.

Предварительное изучение процесса катодного восстановления селенида серебра [7], основного селенсодержащего и трудновскрываемого соединения шламов, дало основание предполагать, что его разложение на катоде протекает за счет выделяющегося активного атомарного водорода:

$$Ag_2Se+2H \rightarrow 2Ag+Se^{2-}+2H^+. \quad (1)$$

Однако более глубокое исследование катодного поведения селенида серебра [8] показало, что основную роль играет непосредственный разряд частиц селенида серебра (φ^o = - 0,93 В):

$$Ag_2Se+2e \rightarrow 2Ag+Se^{2-}. \quad (2)$$

Относительно элементарного селена известно, что он в щелочных растворах легко восстанавливается на платиновом [9] или ртутном [10] катоде до селенид-иона (φ^o = -0,67 В):

$$Se^o+2e \xrightarrow{NaOH} Se^{2-}. \quad (3)$$

Этот же процесс мы изучали на катоде из нержавеющей стали [11]. Вариант щелочного восстановительного выщелачивания селена из шламов удалось осуществить в катодном пространстве электролизера [7, 12]. В настоящей работе приведены основные результаты лабора-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

торных, укрупненно-лабораторных и полупромышленных испытаний этого способа, выполненных в Химико-металлургическом институте АН КазССР и на Алмалыкском горно-металлургическом комбинате.

Лабораторные исследования

Лабораторные опыты вначале были проведены в стеклянном термостатированном электролизере емкостью 250 *мл* с донным катодом и отделенным диафрагмой из ткани «бельтинг» анодом. Электроды были изготовлены из нержавеющей стали. Объем католита составлял 100 *мл*, площадь катода 25 $см^2$. Катодной обработке подвергали сухой шлам БГМК с содержанием 3,5% Se.

Исследовано влияние плотности тока (200-1200 $А/м^2$), концентрации щелочи (40-250 *г/л* NaOH), отношения Т:Ж (от 1:5 до 1:10), температуры (25-60°С) и перемешивания пульпы в католите на извлечение селена в раствор. Продолжительность опытов составляла 5 *ч*. Растворы и кеки анализировали на содержание селена.

В процессе катодного выщелачивания шламов растворы вначале окрашиваются в красный цвет (полиселениды Na_2Se_n), затем обесцвечиваются при образовании моноселенида, но на воздухе эти растворы окисляются вновь с появлением темно-красного цвета.

Получены следующие результаты катодного выщелачивания сухого шлама БГМК с содержанием селена 3,5% при температуре 60°С и отношением Т: Ж = 1:10:

в зависимости от плотности тока при 100 *г/л* NaOH:

$D_{кат}$ $А/м^2$	200	400	800	1200
Извлечение селена в р-р				
г/л	0,4	1,3	1,7	2,4
%	11,6	35,3	47,3	69,0

в зависимости от концентрации NaOH при 800 $А/м^2$:

C_{NaOH} *г/л*	40	69	102	190	250
Извлечение селена в р-р					
г/л	1,2	1,8	1,9	3,3	3,5
%	33,7	51,5	55,0	94,0	100

С увеличением температуры извлечение селена в раствор возрастает. Оптимальной является температура 70-80°С. Во всех опытах при отношении Т:Ж=1:10 (в условиях плотности тока выше 700 $А/м^2$, концентрации щелочи больше 100 *г/л*) предельный переход селена в рас-

Buketov University

Created by free version of 2PDF

твор достигался за 2-3 *ч*. Увеличение отношения Т:Ж до 1:5 при прочих постоянных условиях приводит к тому, что извлечение селена более 95% достигается лишь за 4-5 ч. Перемешивание пульпы в католите уменьшает скорость и полноту извлечения селена в раствор.

Содержание селена в катодном кеке определяется быстротой и качеством фильтрации и отмывки кека и в оптимальных случаях достигает 0,2-0,4%.

Таким образом, опыты на лабораторном электролизере емкостью 250 *мл* выявили оптимальные условия катодного выщелачивания: концентрация NaOH более 100 *г/л*, температура 70°С и выше, отношение Т:Ж *от 1:7 до 1:10*, *катодная плотность* тока 800-1200 $А/м^2$. При выщелачивании шлама, не прошедшего предварительной обработки щелочным раствором [13-15], наряду с селеном в раствор переходят сульфаты, мышьяк, кремнекислоты.

Следующей стадией были укрупненно-лабораторные исследования, *в процессе которых опробован* ряд электролизеров, отличающихся материалом и устройством. Электролизёр емкостью 2 *л*, изготовленный из оргстекла, имел цилиндрическую форму, на дне его располагался дисковый катод из нержавеющей стали площадью 190 $см^2$. Спиральный анод из того же материала размещался над катодом и был изолирован диафрагмой из ткани «бельтинг». В электролизере на разных уровнях имелись штуцеры для слива раствора и шламовой пульпы.

На таком электролизере было исследовано извлечение селена из сухого шлама АГМК, содержащего 10,4% Se, в растворы едкого натра от 1 до 5 *н* (рис. 1, *а)* при различном отношении Т:Ж (рис. 1, *б)*. Опыты проводили при температуре 60±3°, $D_{КАТ}$ =780 $А/м^2$, объеме католита 1 *л* (в отдельных случаях 2 *л*) и навесках шлама 100, 125, 167 и 200 *г* (в зависимости от Т:Ж).

По кинетическим кривым перехода селена в раствор заметно определяющее влияние концентрации щелочи (рис. 1). При концентрациях ниже 3 *н* NaOH скорость и полнота извлечения селена невелики, анод быстро пассивируется, сила тока уменьшается. При концентрациях 3-5 *н* NaOH извлечение селена достигает 90-100%.

Существенное действие на процесс оказывает отношение Т:Ж (рис. 1, *б)*. С увеличением загрузки шлама сверх 100 *г* длительность процесса возрастала.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

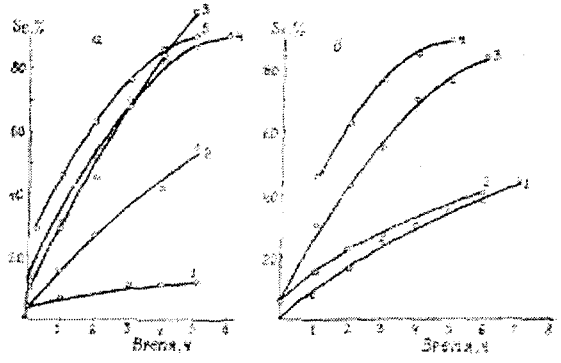


Рис. 1. Извлечение селена при катодном выщелачивании сухих шламов АГМК: *а* — в растворах *NaOH* различной концентрации (отношение Т:Ж = 1:10, $D_{кат}$ = 780 А/м², *t* = 60±3°). *г/л*: *1* — 40; *2* — 80; *3* — 120; *4* — 160; *5* — 200; *б* — при различных отношениях Т:Ж (раствор 5 н. NaOH, $D_{кат}$ = 780 А/м², *t* = 60±3°): *1* — 1:5; *2* — 1:6; *3* — 1:8; *4* — 1:10

Чтобы уподобить лабораторную модель промышленному реактору и иметь возможность работать при более высоких температурах, был изготовлен электролизер из металла емкостью 3 *л*.

Таблица 1

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний выщелачивания селена из сухих шламов АГМК в металлическом электролизере с дисковым анодом (отношение Т: Ж=1:10, $D_{кат}$=700 А/м², I=16А)

Концентрация NaOH, *г/л*	Навеска шлама, *г*	Содержание Se в исходном шламе	Напряжение м/у электродами, *В*	Температура, °С	Расстоя-ние м/у электро-дами, *см*	Продолжитель-ность, *ч*	Извлечение селена по раствору, %	Выход кека, %	Соде-ржание Se в кеке, %	Извлечение Se по кеку, %
200	100	10,4	3,8	70	0,5	5	100	72,4	1,7	88,2
200	100	10,4	4,7-5,2	68	1,5	4	100	82,0	1,6	87,4
200	100	10,4	5,4-8,0	73	2,5	3	100	72,0	0,9	93,6
200	100	10,4	4,1-4,2	72	1,5	9	100	80,0	1,8	86,2
120	104	13,3	4,2-4,4	70	0,5	4	71,4	74,5	2,4	86,6
160	104	13,3	4,0-4,5	66	0,5	7	85,0	72,3	2,3	87,6
200	101	13,3	4,5	60	0,5	4	85,0	75,0	1,6	90,8
200	100	13,3	4,2-4,4	72	0,5	4	96,6	75,0	1,9	89,3
120	80	11,9	4,5-6,2	73	0,5	4	60,5	74,0	1,8	88,8
200	80	11,9	5,0-5,5	63	0,5	4	75,5	75,9	1,4	91,2

Катодный потенциал подавали на корпус электролизера, внутренние его стенки были изолированы винипластом, а действующим катодом слу-

Created by free version of 2PDF
Belarusian University

жило дно (площадь 227 $см^2$). Анод имел форму диска с отверстиями. В этой серии опытов наблюдали за степенью перехода селена в раствор в зависимости от расстояния между анодом и катодом и предварительной обработки шламов растворами щелочи и соды (табл. 1).

Расстояние между электродами в проверенном интервале существенного влияния на скорость процесса не оказывает. Однако с увеличением расстояния возрастает сопротивление электролита и соответственно повышается напряжение между электродами. Температура процесса увеличивалась до 80°С, и электролизер необходимо было охлаждать. Выщелачивание навески в 180 *г* потребовало увеличения времени электролиза до 9 *ч*.

Обращает на себя внимание также несколько меньшая скорость перехода в раствор селена из шлама, прошедшего предварительную высокотемпературную (80-90°С) щелочную обработку [13, 14]. По-видимому, в процессе последней происходит некоторая стабилизация селенида серебра [16, 17].

При однократном катодном выщелачивании сухих шламов с содержанием селена 10,4-13,3% были получены кеки с 1-2,4% селена. Для выяснения возможности двустадийного выщелачивания кеки от ряда опытов были смешаны и подвергнуты повторной катодной обработке (табл. 2).

Таблица 2

Результаты повторного катодного выщелачивания селена из шламов АГМК ($D_{кат}$=700 А/м², I=16А)

Содержание селена в шламе, %	Концентрация NaOH, *г/л*	Т:Ж	Температура, С	Напряжение между электродами, В	Расстояние между электродами, см	Максимальное извлечение Se, %	Продолжительность электролиза, ч	Выход кека, %	Извлечение Se по кеку, %	Остаточное содержание Se в кеке, %
3,80	120	1:10	66	5,0	0,5	55,3	6,0	91,0	76,0	1,00
3,80	160	1:10	66	4,7	0,5	60,5	6,0	88,5	82,0	0,79
3,80	200	1:10	63	4,2	0,5	68,4	6,0	91,2	81,2	0,79
4,08	40	1:10	68	6,7	0,5	28,0	6,0	96,5	57,5	1,80
4,08	80	1:10	67	5,0	0,5	42,0	4,5	95,0	47,0	2,30
4,08	120	1:10	69	4,7	0,5	60,3	5,5	96,0	63,1	1,57
4,08	160	1:10	64	4,6	0,5	49,3	3,5	94,6	68,0	1,40
4,08	200	1:10	69	4,2	0,5	71,2	6,0	93,0	78,0	0,98
4,08	200	1:10	65	4,1	0,5	77,0	4,5	89,0	77,0	0,90
4.08	200	1:10	66	4,5	1,5	74,5	5,0	97,5	63,0	1,56
4,08	200	1:10	67	4,3	2,5	95,0	4,5	92,0	89,7	0,45
4.08	200	1:10	66	4,1	0,5	76,6	5.5	96,0	78,0	0,98
4.08	200	1:10	66	4,2	0,5	38,2	5,5	99,0	71,6	1,20

Bukotov University

Created by free version of 2PDF

Наилучшие результаты – остаточное содержание селена в кеках 0,8-1 % – получены в растворах 200 *г/л* NaOH. Использование растворов, содержащих менее 160 *г/л* NaOH, для повторного катодного выщелачивания нецелесообразно, поскольку получаются кеки с тем же содержанием селена, что и после первичного электровыщелачивания. Увеличение отношения Т:Ж также снижает извлечение селена. В целом двустадийное выщелачивание приводит к существенному повышению извлечения селена из шламов.

Двустадийное выщелачивание селена было испытано в лаборатории шламового цеха АГМК на влажных обезмеженных шламах в электролизерах емкостью 3 *л*, один из которых был изготовлен из меди с никелевым покрытием донного катода, другой – из нержавеющей стали. Соотношение площадей катода и анода для первого электролизера составляло 11:1 (диаметры 17 и 5 *см*), для второго – 3:1 (диаметры 19,8 и 11 *см*). Католит и анолит были по-прежнему разделены тканью «бельтинг». Максимальная плотность тока составляла 900 $А/м^2$. Процесс контролировали по химическим анализам проб католита на селен и теллур, отбираемым через каждый час, и заканчивали первую стадию при достижении постоянства селена в растворе. После непродолжительного (3-5 *мин*) отстоя пульпы католит декантировали через верхний вентиль, а анолит откачивали вакуум-насосом. В электролизер заливали новый горячий раствор щелочи и начинали вторую стадию электровыщелачивания, после которой пульпу сливали на воронку Бюхнера, фильтровали, а кек промывали горячим раствором щелочи, затем горячей водой. Содержание селена в катодном кеке зависело от быстроты и качества отмывки от раствора. Католит и кек анализировали на селен и теллур, несколько остатков на Ag, Au, Cu, Pb, Sb. В анолите определяли $Se_{общ}$, Se(IV) и Se(VI). Результаты основных опытов приведены в табл. 3-5 и на рис.2.

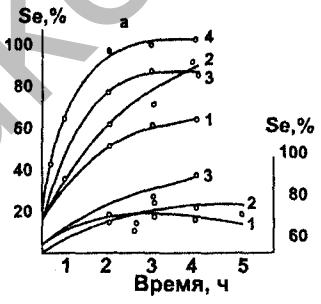


Рис. 2. Извлечение селена при катодном выщелачивании влажных шламов АГМК: *а* – в растворах NaOH различной концентрации (Т:Ж = 1:10, $D_{кат}$ = 780 $А/м^2$; t = 80°C±3°), *г/л*: 1 – 140; 2 – 150; 3 – 180; 4 – 200; *б* – при различных плотностях тока на катоде (раствор NaOH 200 *г/л*, Т:Ж = 1:10, t = 70°C±3°), $А/м^2$: *1* – 500, *2* – 700, *3* – 900.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

Таблица 3

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний двустадийного выщелачивания селена из влажных обезмеженных шламов АГМК на медном катоде с никелевым покрытием

Содержание		Концентрация NaOH, г/л	Навеска шлама, г	Т:Ж	$D_к$, А/м²	Температура, С	Состав конечных растворов (г/л) после I и II стадий								Содержание в кеке, %		Извлечение в р-р по кеку, %	
							В католите				В анолите							
							Σ Se		Σ Te		$Se_{общ}$		Se(IV)		Se	Te	Se	Te
Se	Te						I ст	II ст	I ст	II ст	I ст	II ст	I ст	II ст				
		200	0	1:10	500	70	7.6	0,6	1,7	1.6	16,7	2.5	1,3	0.5	1,06	0,76	92,8	83,6
		200	0	1:10	700	70	7.8	1.0	1.6	0,8	1,98	Не опр.	0.61	Не опр	0,73	1,63	94,9	64,8
		200	0	1:10	900	70	10,15	1,6	2,05	0,85	19,3	4,5	3,5	1,3	0,71	1,46	95,2	68.6
10.5	3.25	200	0	1:7,5	700	70	8,9	3,0	1,5	1,1	15,9	11.95	4.96	1,95	1,19	0,73	92.0	84,3
		200	0	1:10	700	60	5,9	4,5	1,4	1,2	13,29	5,96	0.97	0.55	1,25	2,2	91,5	53,0
		200	0	1:10	700	80	8,7	0.5	1,9	0,6	22,6	1,94	1,8	0.32	0,88	1,4	94,0	70.0
		160	0	1:10	700	80	7,8	2.57	1,47	1,4	Не опр.	5.4	Не опр	1,0	0,98	2,47	93,7	53,6
11.0	3.7	160	0	1:10	900	80	7,2	2,14	1,08	1,33	12,4	5,2	1,4	0,8	0,97	2,3	93.8	56,6
		200	5	1:10	700	80	8,5	2.17	0,99	1,12	6,9	2.9	0,5	0,5	0,96	2.2	93,9	57
		200	7	1:7,5	700	80	5,5	3.95	1,12	0,72	Не опр.	5,9	Не опр.	1,3	1,46	3,0	90,7	50

Таблица 4

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний двустадийного выщелачивания селена из влажных обезмеженных шламов АГМК на катоде из нержавеющей стали

(температура 80±3°С; содержание Se – 11,05%, Te – 3,65%)

Концентрация NaOH, г/л	Навеска шлама, г	Т : Ж	Dкат, А/м²	Состав конечных растворов (г/л) после I и II стадий								Содержание в кеке, %		Извлечение в раствор по кеку, %	
				В католите				В анолите							
				Σ Se		Σ Te		$Se_{общ}$		Se (IV)					
				I ст.	II ст.	I ст.	II ст.	I ст.	II ст.	I ст.	II ст.	Se	Te	Se	Te
200	100	1:1	500	8,8	2,76	0,96	1,21	3,99	2,7	0.67	0,69	1,41	1,95	90,5	60
200	100	0	700	10,9	2,0	1,6	1,08	7,17	4,16	1,24	1,4	1,09	2,31	92,6	53
200	100	1:1	900	10,9	2,56	1,7	1,15	4,98	3,30	0,59	0,74	0,99	2,4	93,3	51
120	100	0	700	10,16	0,51	2,9	0,9	3,47	7,96	0,28	1.62	1,74	2,93	88,2	40
140	100	1:1	700	6,25	2,5	0,7	1,02	7,21	3,29	3,47	0,93	1,48	2,27	89,6	53,6
160	100	0	700	10,0	3,6	1,0	0,6	не опр.	7.5	не опр.	5,1	1,04	3,25	93	34
180	100	1:1	700	9,0	2,0	1,7	0,6	7,46	не опр.	1,16	не	1,26	2,39	91,5	57
120	182	0	700	10,95	4,0	1,5	2,0	8,6	6,99	2,53	опр.	4,97	3,4	66,3	30
120	143	1:1	700	7,9	4,5	1,2	2,2	4,84	5,32	1,97	2,19	3,98	3,02	73	38
120	118	0	700	4,7	3,6	1,2	1,4	не опр.	не опр.	не опр.	1,7	4,57	2,69	69	40
200	200	1:1	700	8,4	1,96	2,5	0,8	6,08	5,2	0,68	не	2,08	3,3	86	32.2
200	300	0	700	7,09	2,83	0.64	2,4	7,13	6,95	1,97	опр.	5.4	3,29	63,4	33
200	200	1:1	900	6,0	4,0	1,9	1,8	7,2	не опр.	1,4	1,4	3,5	2,9	76,3	40

Buketov university

Created by free version of 2PDF

Из данных табл. 3 и 4 видно, что электровыщелачивание селена в две стадии позволяет довести содержание селена в кеке до 0,7-1,0%. Показатели выщелачивания селена на катодах из никелированной меди и нержавеющей стали практически не отличаются. Укрупнение электролизеров (по сравнению с лабораторным на 250 *мл*) подтвердило решающее влияние на процесс отношения Т:Ж. Оптимальным следует считать Т:Ж=1:10, однако увеличение навески и объема (при сохранении оптимального Т:Ж) уменьшает скорость извлечения селена и теллура. Наибольшее извлечение достигается при концентрациях щелочи 160-200 *г/л*, плотностях тока 700-900 $А/м^2$ и температуре 70°С.

В связи с высокой проницаемостью диафрагмы из фильтровальной ткани в анодное пространство при электровыщелачивании диффундирует из католита растворенный селен. В анолите происходит его окисление до селена элементарного, четырех- и шестивалентного. Доля Se(VI) от общего содержания растворенного в анолите селена составляет 10-30%. С учетом объема анолита (50 *мл*) доля Se(VI) от загружаемого со шламом селена составляет 0,3-0,5%.

Таблица 5

Данные химического анализа исходных шламов и продуктов их катодного выщелачивания

Материал	Содержание компонентов, %						
	Se	Te	Au	Ag	Cu	Pb	Sb
Шлам исходный	10,5	3,25	6,488	27,31	4,91	10,80	7,95
Кек опыта № 1	0,73	1,63	8,644	35,86	7,40	14,97	12,30
Кек опыта № 4	0,71	1,46	9,375	38,48	7,36	16,10	13,43
Шлам исходный	11,0	3,70	6,076	29,91	2,88	13,66	11,24
Кек опыта № 12	1,89	2,69	7,530	36,60	3,69	17,60	Не опр.
Кек опыта № 15	0,96	2,52	7,782	37,92	4,24	16,53	12,60

В табл. 5 представлены результаты анализов исходных шламов и кеков после катодного выщелачивания. Как и при обработке щелочными растворами [13-15], благородные металлы при электровыщелачивании в раствор практически не переходят, а кек обогащается по ним на 30-40%. Одновременно происходит обогащение кека по свинцу и сурьме. Выход кека составляет 76-80%.

Таким образом, принципиальная возможность катодного щелочного выщелачивания селена и в небольшой степени теллура из медеэлектролитных шламов была подтверждена на электролизерах различного объема.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

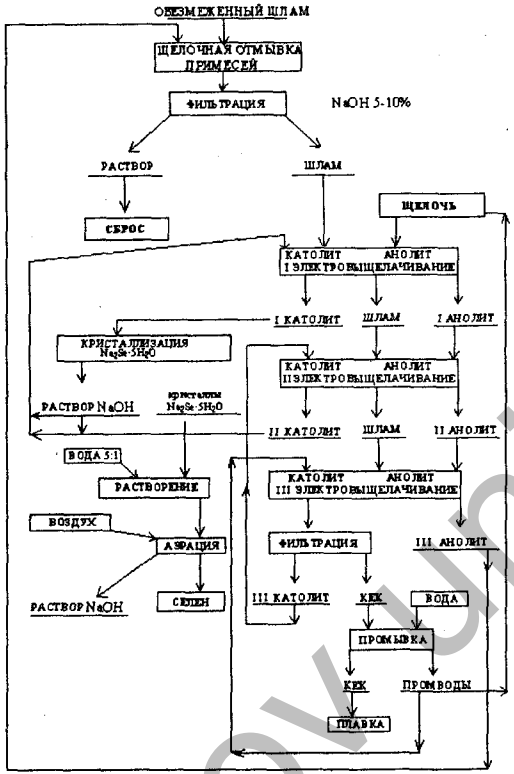


Рис. 3. Технологическая схема катодного выщелачивания селена из обезмеженного медеэлектролитного шлама в растворах едкого натра.

При двустадийном выщелачивании шламов с содержанием селена 10-13% можно получить кеки, содержащие 0,7-1,0% Se. Основные трудности заключаются в неустойчивости селенидных растворов на воздухе и относительно малой растворимости моноселенида натрия и ее зависимости от температуры [18]. Однако последнее мы предлагаем использовать для выделения моноселенида натрия из сильнощелочных растворов, которые затем снова направляются на выщелачивание шлама. Водная суспензия кристаллов моноселенида натрия окисляется воздухом или кислородом [19] с выделением селена (рис. 3).

Чтобы выяснить возможность работы замкнутой технологической схемы, были проведены исследования на 3-литровом электролизере из нержавеющей стали с донным катодом и подвешенными сверху диафрагмированными анодами. В соответствии со схемой, приведенной на рис. 3, шлам выщелачивался в три стадии. Длительность стадии I составляла 5 ч второй и третьей – по 1-2 ч. Католит I стадии (содержание се-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

лена 10-15 *г/л*) охлаждали до 17-20°С для кристаллизации селенида натрия, кристаллы суспензировали в воде (30-40 *г/л* селена) и направляли на продувку кислородом или воздухом для осаждения селена. В качестве католита I стадии использовали объединенный раствор (3-5 *г/л* Se) католита II стадии и маточника после кристаллизации селенида натрия из раствора I стадии в предыдущих операциях. Для II стадии электровыщелачивания использовали католит III стадии с содержанием селена менее 2 *г/л*. На III стадию в качестве католита направляли объединенный раствор от аэрации из анолита и промывных вод, добавляя щелочь до концентрации 200 *г/л*. Растворы анолита (200 *г/л* NaOH) используются в обороте от I стадии к III, но по мере подкисления требуется добавка щелочи.

При аэрации водной суспензии кристаллов моноселенида натрия получен селен с содержанием основного вещества 96,4-98,0%. Теллур, переходящий в раствор при электровыщелачивании, при охлаждении полностью остается в маточном растворе и поэтому в товарный селен не попадает. Однако значительного его накопления в оборотных растворах не происходит (2,5 *г/л*) и он остается в шламе, что подтверждено также анализами кеков.

Потери золота и серебра в технологической схеме можно оценить по содержанию их в растворах слабощелочной промывки (см. рис. 3). Так же, как и при промывке чистощелочными растворами [15], в них содержалось 1-3 *мг/л* золота и до 20 *мг/л* серебра (определяли анализом остатка от упаривания больших объемов растворов). Следовательно, потери не превысят 0,02-0,04% от их содержания в шламе.

Полупромышленные испытания

С целью выяснения возможности получения в цеховых условиях достаточно бедного по селену кека и проверки работоспособности одной из конструкций электролизера в шламовом цехе БГМК были проведены полупромышленные испытания. Установка состояла из бака для приготовления щелочи, двух электролизеров, сборных баков, ресивера, фильтр-пресса и нутч-фильтра.

Катодное выщелачивание осуществлялось в первом электролизере-выщелачивателе объемом 1,5 $м^3$, изготовленном из нержавеющей стали. Питание подводили к электролизеру через выпрямитель ВАКГ-32. Катодный потенциал подавали на корпус электролизера, внутренние его стенки были покрыты винипластом, действующим катодом служило дно электролизера площадью 0,94 $м^2$. Анод в форме перфорированного диска выполнен из нержавеющей стали. Анод отделяется от

Bukatov University
Created by free version of 2PDF

католита конусом из винипласта и диафрагмой. В качестве диафрагмы были испытаны различные ткани: «диагональ», «бельтинг», нитроновая, асбестовая и капроновая. Наиболее устойчивой в условиях необходимых концентраций щелочи и температур оказалась капроновая ткань, однако ее недостатком является высокая пористость, что приводит к заметной диффузии селена в анолит.

После окончания электролиза и 5-10-минутного отстаивания прозрачный раствор и затем пульпу направляли на фильтрацию. Для фильтрации были опробованы два аппарата – нутч-фильтр (диаметр 1 *м*) и фильтр-пресс (рама 630Х630 *мм*). В ходе испытаний выяснилось, что пробы кека, отфильтрованные в лабораторных условиях под вакуумом, содержат значительно меньше селена, чем кеки, взятые с нутч-фильтра. Это вызвано окислением растворов кислородом воздуха и кристаллизацией селенида натрия при фильтрации. Фильтрация проходит с наибольшей скоростью на фильтр-прессе, на котором и выполнена основная часть работы. Фильтр-пресс предварительно прогревали острым паром. В качестве фильтровальной ткани использовали «диагональ». Кек на фильтр-прессе промывали слабым раствором щелочи и горячей водой, сушили и анализировали.

Для полупромышленных испытаний было взято несколько партий сырого обезмеженного шлама с влажностью 26-34% (табл.6).

Таблица 6

Состав исходных шламов, %

№ партии	H_2O	Se	Te	Au	Ag	Cu	Pb	Sb	As
1	26,00	11,14	2,63	4,880	24,51	3,88	15,10	не опр.	не опр.
2	31,60	12,03	2,56	4,873	25,87	3,03	18,93	7,00	»
3	не опр.	9,94	1,61	не опр.	не опр.	2,93	не опр.	7,75	»
4	32,5	9,10	2,28	»	»	3,27	»	7,00	»
5	33,6	11,00	3,40	»	»	не опр.	»	не опр.	»
6	29,7	14,40	2,86	6,732	30,36	4,05	7,93	3,12	»
7	30,9	12,82	2,42	5,271	27,00	2,97	13,36	7,14	»
8	не опр.	12,10	3,01	5,750	28,33	2,46	16,00	не опр.	»

Для удаления мышьяка и сульфатов шлам перед электровыщелачиванием обрабатывали в течение 1 *ч* растворами едкого натра концентрацией 20-25 *г/л* при температуре 40-50°С и отношении Т:Ж=1:4 или 1:5. Первые серии опытов проведены с сырым обезмеженным шламом в одну стадию при концентрации едкого натра 160-200 *г/л*, температуре 80-90°С в течение 8-12*ч*. Содержание селена в растворе достигало 10-15 *г/л*, что соответствует извлечению выше 90%. После установле-

Created by free version of 2PDF

Bukhov university

ния оптимальных значений межэлектродного расстояния (5-8 *см*) и плотности тока (1600-1800 $А/м^2$) приступили к исследованию многостадийного выщелачивания с целью извлечения селена до остаточного его содержания в кеках менее 1 %.

В таблице 7 представлены результаты пятистадийных операций выщелачивания. Извлечение селена и теллура определяли по химическому анализу проб раствора, отбираемых через час. Каждая стадия выщелачивания проводилась до достижения максимального содержания селена в растворе. В конце стадии отбирали пробы католита, анолита и кека. После окончания стадии раствор из первого электролизера декантировали через боковой вентиль во второй электролизер, а в первый заливали раствор для последующей стадии катодного выщелачивания. После пятистадийного выщелачивания получены кеки с остаточным содержанием селена 0,4-0,6% (при промывке в лабораторных условиях) и 0,8-0,9% (с фильтр-пресса).

Таблица 7

Результаты пятистадийного катодного выщелачивания шламов АГМК (состав шлама, %: Se – 14,4; Te – 3,1; Ag – 30,36; Au – 6,732; сила тока 1600-2000А, напряжение 8-10,5в; температура 80-88°С; Т:Ж=1:10)

№ и параметры операции	№ стадии	Длительность, ч	Католит, *л*			Анолит, *л*			Кек, %		Кек после фильтр-пресса, %	
			NaOH	Se	Te	NaOH	Se (IV)	Te	Se	Te	Se	Te
№ 47: 52*кг* влажного (36,5*кг* сухого) шлама, 290*л* католита, 30*л* анолита, время декантации 30*мин*, объем после декантации 70-80*л*	I	8,00	192	13,90	0,70	не опр.	не опр.	не опр.	4,02	не опр.	0,84±0,05	2,2±0,2
	II	9,00	184	6,21	0,45	»	6,80	13,40	4,13	3,8		
	III	3,75	176	4,65	1,20	»	4,50	5,30	1,40	3,1		
	IV	6,75	177	2,50	2,50	»	2,48	7,09	0,95	1,9		
	V	5,50	232	1,97	2,04	»	1,57	8,07	0,63	1,7		
№ 48: 42 *кг* влажного (29,5 *кг* сухого) шлама, 240*л* католита, 30*л* анолита, время декантации 15*мин*, объем после декантации 50-60*л*	I	8,00	192	13,90	0,70	не опр.	не опр.	не опр.	4,02	2,2	0,83±0,11	1,3±0,5
	II	9,00	184	6,21	0,45	»	6,80	13,40	4,13	2,4		
	III	3,75	176	4,65	1,20	»	4,50	5,30	1,40	2,1		
	IV	6,75	177	2,50	2,50	»	2,48	7,09	0,95	1,7		
	V	5,50	232	1,97	2,04	»	1,57	8,07	0,63	2,1		
№ 49: 43 *кг* влажного (29,5 *кг* сухого) шлама, 240*л* католита, 30*л* анолита, время декантации 15*мин*, объем после декантации 50-60*л*	I	8,00	192	13,90	0,70	не опр.	не опр.	не опр.	4,02	3,8	0,82±0,12	1,7±0,3
	II	9,00	184	6,21	0,45	»	6,80	13,40	4,13	1,0		
	III	3,75	176	4,65	1,20	»	4,50	5,30	1,40	2,6		
	IV	6,75	177	2,50	2,50	»	2,48	7,09	0,95	1,7		
	V	5,50	232	1,97	2,04	»	1,57	8,07	0,63	2,0		

Created by free version of 2PDF

Bulstor University

Таблица 8

Результаты четырех- и трехстадийного катодного выщелачивания шламов АГМК (состав шлама, %: Se –12,10; Te – 3,01; Ag – 28,33; Au – 5,75; сила тока 1600-2000А, напряжение 9-12 *в*; температура 80-88°С; Т:Ж=1:10)

№ и параметры операции	№ стадии	Длительность, *ч*	Католит, *г/л*			Анолит, *г/л*			Кек, %		Кек после фильтр-пресса, %	
			NaOH	Se	Te	NaOH	Se (IV)	$Se_{общ}$	Se	Te	Se	Te
№ 55 52 *кг* влажного (36,5 *кг* сухого) шлама, 290*л* католита, 30-40*л* анолита, время декантации 7-8 *мин.*	I	10,0	210	8,60	1,28	не опр.	10,3	12,3	Не опр.	3,8	1,00±0,03	2,6±0,4
	II	10,5	не опр.	6,89	0,95	»	7,4	8,07	1,9	4,3		
	III	7,0	162	2,50	1,6	176	2,8	4,3	0,85	4,2		
	IV	8,0	не опр.	0,90	1,5	не опр	0,99	2,56	0,36	3,3		
№ 56 52 *кг* влажного (36,5 *кг* сухого) шлама, 290*л* католита, 30-40 *л* анолита	I	10,0	194	194	1,84	202	9,85	11,6	3,20	Не опр.	0,69±0,05	2,0±0,4
	II	6,0	не опр.	не опр.	1,91	211,6	9,33	11,8	1,80	»		
	III	10,0	180	180	1,46	162	4,72	7,27	0,49	1,9		

Buketov University

Created by free version of 2PDF

Анализ результатов четырех- и трехстадийного катодного выщелачивания (табл. 8) показывает, что уже после трех стадий извлечение селена достигает 94-95%, а содержание селена в пробах кека 0,5% и в кеке с фильтр-пресса 0,7%.

С целью выяснения степени перехода благородных металлов при катодном выщелачивании в растворы последние были проанализированы на золото и серебро. По результатам анализов растворов от различных стадий переход серебра составлял 33-76 *мг/л*, золота – 10-19 *мг/л*. Кек в процессе катодного выщелачивания обогащается по благородным металлам, а также по свинцу и сурьме (табл. 9).

Таблица 9

Содержание золота, серебра и свинца в шламах и продуктах их катодного выщелачивания, %

Компонент	Партия № 6			Партия № 8		
	Шлам	Кек операции № 47	Кек операции № 48	Шлам	Кек операции № 55	Кек операции № 56
Ag	30,36	37,33	39,22	28,33	36,37	40,06
Au	6,73	8,30	8,14	5,75	7,54	8,32
Pb	7,93	19,60	18,30	16,00	21,10	28,00

Выводы

1. Технологическая схема катодного выщелачивания обезмеженных медеэлектролитных шламов в растворах едкого натра с предварительной слабощелочной промывкой их для удаления сульфат- и арсенат-ионов позволяет довести содержание селена в кеке до 0,5-0,7%, выделить селен из селенидных растворов в виде товарного продукта и осуществить оборот щелочных растворов. Технологические потери щелочи (на слабощелочную промывку) составляют около 100 *кг* на тонну сухого шлама. Потери золота и серебра (с растворами слабощелочной промывки, где их содержание составляет, соответственно, 2-3 и 15-20 *мг/л*) не превышают 0,02-0,04%.

2. Аппаратурная схема, включающая электролизер-выщелачиватель и фильтр-пресс, позволяет осуществить быстрое разделение раствора моноселенида натрия и кека в результате отстаивания твердого после отключения тока (5-10 *мин*) и подачи осветленного раствора в предварительно разогретый фильтр-пресс.

3. Производительность электролизера-выщелачивателя составила около 50 *кг* сухого шлама на 1 $м^2$ катодной поверхности в сутки. Относительно низкая производительность аппарата свидетельствует о необходимости его дальнейшего совершенствования.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

ЛИТЕРАТУРА

Ю. Н. Евлаш. Гидрометаллургический способ совместного извлечения селена и теллура из продуктов, содержащих их в элементарном виде. Авт. свид, СССР. Jsa 133467 от 25.I.1960; «Бюлл. изобр.», 1960, № 22.

E.M. ElkIn, P.R. Tremblay. Процесс разделительного извлечения селена и теллура. Пат. США II 3127244 от 2. 02.1961.

Е.А. Букетов, М.З. Угорец, Х.И. Байкенов. Способ извлечения селена и теллура из медеэлектролитных шламов автоклавным выщелачиванием. Авт. свид. СССР № 193076 от 23. VI. 1962; «Бюлл. изобр.», 1968, № 27, С. 184.

Е.А. Букетов, Х.И. Байкенов, М.З. Угорец и др. Полупромышленные испытания автоклавного извлечения селена из медеэлектролитных шламов. – «Цветные металлы», 1968, № 9, С. 72.

Б.Х. Моррисон. Применение автоклавного выщелачивания для извлечения селена и теллура из шламов от электролитического рафинирования меди.– В кн. Гидрометаллургия. М., «Металлургия», 1971, С. 76.

М.З. Угорец. Автоклавные методы извлечения селена и теллура. – В кн. Извлечение селена и теллура из медеэлектролитных шламов. Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1969, С. 160.

1. Е.А. Букетов, М.З. Угорец. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1975.

2. А.И. Костиков, М.З. Угорец, А. Баешов. Исследование электрохимической поляризации дисперсного селенида серебра в щелочных растворах.– Наст. сб., С. 65.

3. И.В. Яницкий, А.М. Анцута. Электролитическое восстановление полиселенидных растворов. – «Труды АН ЛитССР, серия Б», 1971, № 4 (67), С. 27.

10. В.П. Гладышев, Е.П. Киреева. Электродные реакции с участием анионов Se^{2-} и Te^{2-} на ртутном электроде. – «Электрохимия», 1972, Т. 8, № 7, С. 1109.

11. О.И. Семина, Р.И. Пелюкпашиди, Л.С. Пивоварова, П.Н. Нагуманов. О растворимости селенида натрия и порошкового теллура при катодной поляризации в растворах едкого натра.– Наст. сб., С. 56.

12. М.З. Угорец, А.И. Костиков, О.И. Семина и др. Способ извлечения селена из селенсодержащих материалов. Авт. свид. СССР № 496963 от 11. I. 1974; «Бюл. изобр.», 1977, № 35, С. 214.

13. Т.И. Глазкова, А.И. Костиков, М.З. Угорец, О.И. Семина. Химическое обогащение медеэлектролитных шламов. Деп. ВИНИТИ 9. VI. 1975, № 1608-75; РЖМет., 1975, 9Г380.

14. М.З. Угорец, Л.И. Меклер, Т.И. Глазкова, О.И. Семина и др. Полупромышленные испытания процесса обогащения медеэлектролитного шлама. – «Цветная металлургия. Научно-техн. бюл.», 1976, № 1, С. 25.

15. А.С. Антонов, М.З. Угорец, А.Г. Артемьева, Т.И. Глазкова. О щелоч-

Buketov University

Created by free version of 2PDF

ной обработке медеэлектролитных шламов. Деп. ВИНИТИ № 4420-77.

16. О. И. Семина, М. З. Угорец. Об окислении халькогенидов меди и серебра кислородом в щелочной среде. Деп. ВИНИТИ № 5296-72; РЖХим., 1973, 11Б1090.

17. М.З. Угорец, А.И. Костиков, Т.И. Глазкова. Термографическое исследование образования и окисления селенида серебра в гидротермальных условиях. – В кн. Физико-химическое изучение систем с участием элементов первой группы. Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1974, С. 37.

18. М.З. Угорец, Р.И. Пелюкпашиди, О.И. Семина, Л.С. Пивоварова О растворимости селенида натрия. Деп. ВИНИТИ № 1091-75; РЖ Хим., 19.75, 16Б1000.

19. М.З. Угорец, Л.С. Пивоварова, Р.И. Пелюкпашиди. Об окислении полиселенидных щелочных растворов кислородом. – «Журн. прикл. хим.», 1976, № 10, С. 2346.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

Т. С. ШАЛАЕВА, Е. А. БУКЕТОВ,
Г. В. МАКАРОВ

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СУЛЬФИДА, СЕЛЕНИДА И ТЕЛЛУРИДА МЕДИ (I) МЕТОДОМ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Интерес к изучению электрохимического поведения халькогенидов меди – структурных аналогов – обусловлен принципиальной возможностью прямого электрохимического разложения данных соединений. Имеющиеся по этому вопросу литературные данные [1-4] посвящены халькозину, тогда как сведения об электрохимических свойствах берцеллианита и вейссита весьма ограничены. В настоящей работе приведены результаты исследования электрохимического поведения компактных халькогенидов меди (I) методом вращающегося дискового электрода.

Методика исследования

Материалом электрода служили халькогениды меди (I), полученные сплавлением в кварцевых ампулах смеси меди и халькогена, взятых в соответствии со стехиометрией. Согласно результатам химического анализа, состав соединений отвечал формулам $Cu_{1,84}S$, $Cu_{1,83}Se$ и $Cu_{1,78}Te$. Таблетку халькогенида диаметром 5 *мм* для сульфида и 4 *мм* для селенида и теллурида впрессовывали в полую трубку из органического стекла, торец которой являлся рабочей частью электрода. Вольт-амперные кривые снимали с помощью электронного полярографа LP-60 а в области потенциалов 0,6÷1,4 *В* в катодном и анодном направлении со скоростью развертки 200 *мВ/мин*. Электродом сравнения служил меркур-сульфатный полуэлемент. Потенциалы приведены относительно н.в.э. Для достижения воспроизводимости кривых торец электрода зачищали наждачной бумагой (000), каждую полярограмму снимали в свежем растворе, приготовленном на дважды дистиллированной воде.

Результаты и их обсуждение

Типичные вольт-амперные кривые анодной и катодной поляризации сульфида меди (I) представлены на рис. 1. Как видно, характер полярограмм зависит от направления подачи поляризующего напряжения, что обычно обусловлено появлением в растворе или на поверхности электрода продуктов поляризации.

Рассмотрим возможные катодные и анодные процессы на суль-

Buketov University
Created by free version of 2PDF

фиде меди (I). Так, известно [5], что халькозин на ртутном электроде восстанавливается до меди и сульфид-иона. Действительно, в области потенциалов - 0,6÷0,4 *В* наблюдается выделение сероводорода, а поверхность сульфида покрывается пленкой меди, что отражается на полярограмме катодным участком тока, переходящим при более глубокой анодной поляризации (при потенциалах положительнее 0 *В*) в анодную волну с максимумом (рис. 1, кривая *1*), исчезающим при высоких скоростях вращения ($\omega > 1000$ *об/мин*) электрода (кривая *2*). Исходя из того, что в этой области возможно протекание трех процессов, таких, как окисление сульфид-иона и выделившейся меди и восстановление растворенного кислорода, исчезновение максимума на вольт-амперной кривой при $\omega \neq 0$ можно связать лишь с удалением сульфид-иона из приэлектродного слоя. Отсутствие же волны как таковой на вращающемся электроде в рассматриваемой области потенциалов, видимо, обусловлено компенсацией тока окисления меди током восстановления растворенного кислорода. Специальные опыты показали, что, действительно, ток обусловлен окислением меди, так как с увеличением времени предполяризации от 0 до 10 *мин* в области потенциалов от 0 до 0,35 *В* и на вращающемся электроде появляется анодная волна, высота которой пропорциональна продолжительности предэлектролиза.

При потенциалах положительное +0,35 *В* на вольт-амперной кривой наблюдается резкий подъем тока (рис. 1, кривые *1* и *2*), вызванный анодным растворением сульфида меди (I). Процесс сопровождается образованием на электроде пленки темно-синего цвета, характерной для ковеллина, и переходом одного из продуктов окисления в раствор, на что указывает различие вольт-амперных кривых (рис. 1), снятых в катодном направлении на покоящемся (кривая *3*) и вращающемся (кривая *4*) электродах, при начальном потенциале поляризации +0,8 *В*. Наблюдающиеся при этом катодные волны с максимумом ($\omega = 0$) и площадкой предельного тока ($\omega \neq 0$) отражают суммарный процесс: восстановление образовавшегося ковеллина и ионов меди, а резкий спад тока на стационарном электроде связан с обеднением приэлектродного слоя по куприонам вследствие отсутствия перемешивания в растворе. При катодной поляризации сульфидного электрода ($\omega = 1100$ *об/мин*) в 2 *н* растворе серной кислоты, содержащем $1\cdot10^{-5}$-$1\cdot10^{-4}$ *г·экв/л* $CuSO_4$ высота волны растет пропорционально концентрации сульфата меди.

Таким образом, анодное окисление халькозина в области низких перенапряжений соответствует реакции

$$Cu_2S - 2e \rightarrow Cu^{2+} + CuS. \qquad (1)$$

На рис. 2 приведены анодные вольт-амперные кривые селенида меди

Created by free version of 2PDF

Buketov University

(I), снятые в 1 *М* растворе серной кислоты. Как и в случае сульфида, для полярограмм Cu_2Se характерны две области – катодная (от -0,6÷0,25 *В*) и анодная (положительнее +0,25 *В*). В катодной области (рис. 2, кривые *1* и *2)* вид полярограмм зависит от режима перемешивания. Исходя из данных [6], мы предположили, что селенид меди в области начальной поляризации восстанавливается катодно, образуя два продукта: медь и селеноводород. Последний, частично растворяясь, обусловливает присутствие в растворе селенид-иона. Так как стандартный потенциал системы $Se°/Se^{2-}$ равен -0,13 *В* [6], то в указанной области потенциалов составляющая анодного тока связана, видимо, с окислением селенид-иона. Доля последнего при вращении электрода становится значительной лишь в деаэрированных растворах (рис. 2, кривые 3 и 4*)*. При потенциале положительнее +0,25 *В* наблюдается анодное растворение селенида меди (I), что выражается на вольт-амперной кривой новым подъемом тока.

Согласно данным, полученным при гидрохимическом окислении халькогенидов, а также при их электрохимической поляризации [6], в этой области потенциалов возможны две электродные реакции

$$Cu_2Se - 2e \rightarrow CuSe + Cu^{2+}, \quad (2)$$

$$Cu_2Se - 4e \rightarrow Se° + 2Cu^{2+}. \quad (3)$$

Рассчитанные стандартные редокс-потенциалы селенида меди (I) для этих реакций составили соответственно 0,44 и 10,50 *В*. Следовательно, протекание указанных реакций термодинамически равновероятно.

Таким образом, при окислении селенида меди (I) возможно образование таких продуктов, как CuSe, Se° и Cu^{2+}-ионов. При снятии вольт-амперных кривых в катодном направлении от φ=+1,2 *В* в области потенциалов отрицательнее +0,3 *В* наблюдаются токи восстановления продуктов поляризации. Кривые, полученные на стационарном и вращающемся электродах, отличаются по форме и величине тока. Природа последнего связана с восстановлением купри-ионов, добавление которых в раствор вызывает рост тока как на вращающемся, так и на стационарном электроде (рис. 3, *3, 4*).

Изучение влияния концентрации серной кислоты в пределах от $5 \cdot 10^{-3}$ до 8 *н* показало, что скорость растворения сульфида и селенида меди в области низких перенапряжений с увеличением концентрации серной кислоты до 2 *н* растет, дальнейшее же повышение содержания кислоты не влияет существенно на величину тока. Такая зависимость тока от концентрации кислоты связана, видимо, с образованием в слабокислых растворах основных, пассивирующих электрод солей. Как следует из результатов исследований, скорости катодного и анодного растворения сульфида ниже, чем селенида. Концентрация серной кислоты влияет не

Created by free version of 2PDF

Выкбок University

только на скорость растворения, но и на начальный потенциал. Так, увеличение кислотности раствора сдвигает начальный потенциал окисления Cu_2S в более отрицательную область с 0,38 *В* для 0,01 *н* раствора до 0,32 *В* для 8 *н* H_2SO_4.

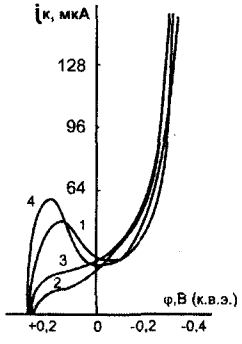


Рис. 3. Вольт-амперные кривые селенида меди (*1*) в 2 н. растворе H_2SO_4 (*1,2*) и 2 н. растворе H_2SO_4 с добавлением $2 \cdot 10^{-5}$ г·экв/л $CuSO_4$ (*3,4*) на вращающемся (ω=1100 об/мин) (*2,3*) и стационарном (*1,4*) электродах.

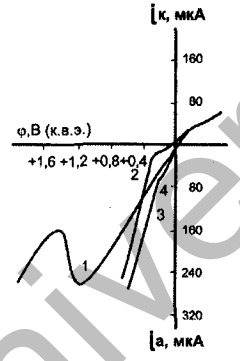


Рис. 4. Вольт-амперные кривые окисления сульфида меди (I) на вращающемся дисковом электроде (ω=1100 об/мин) в растворе 0,05 н. NaOH (*1*), 0,5 н. K_2SO_4 (*2*), 1 н. KCl (*3*), 1 н. KNO_3 (*4*)

При увеличении скорости поляризации стационарные потенциалы халькогенидов меди (I) смещаются в положительную область, а скорость окисления уменьшается.

Энергия активации, рассчитанная по температурно-кинетическому методу Горбачева, в интервале температур 25-65°С при η = 0,2 *В* при различных концентрациях H_2SO_4 составляет для сульфида 0,5-0,9 (анодный процесс) и 2,4-4,4 *ккал/моль* (катодный процесс), а для селенида 0,5 и 6,4 *ккал/моль*, соответственно.

Для суждения о кинетике процесса изучали также влияние такого фактора, как скорость вращения электрода [7]. Результаты исследований показали, что при малом числе оборотов диска в области потенциалов, лежащей между областями катодной и анодной активности сульфида и селенида меди (I), в сернокислых растворах на вольт-амперной кривой наблюдается максимум, исчезающий при скоростях вращения более 1000 *об/мин*. Дальнейшее увеличение скорости (до 3000 *об/мин*) вращения электрода не влияет на величину тока. Рассчитанное по уравнению ра-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

боты [7] $i=k\omega^{\beta}$ значение β колеблется в пределах от 0,11 до нуля. Для селенида ток окисления пропорционален угловой скорости в степени 0,13. Из рассчитанных значений $A_{ЭФ}$ и β можно полагать, что скорость процесса лимитируется диффузией через твердую пленку.

Электрохимическое поведение сульфида и селенида меди (I) изучалось также в растворах едкого натра (от $5\cdot10^{-2}$ до 1 *н*) и 1 *н* растворах нитрата, хлорида и сульфата калия.

Растворение сульфида меди (I) в щелочных растворах начинается при более отрицательных потенциалах, чем в кислых (рис. 4, кривая *1*). Полярограмма Cu_2S, снятая в анодном направлении, на фоне щелочи в области потенциалов 0÷1,2 *В* имеет волну с максимумом, отвечающую процессу растворения халькозина с образованием гидроокиси меди. Спад тока на полярограмме, вызванный пассивацией пленкой $Cu(OH)_2$, при потенциале +1,2 *В* сменяется новым подъемом тока, и поверхность электрода покрывается пузырьками кислорода.

При снятии вольт-амперных кривых селенида меди (I) в 0,05 *н* растворе NaOH в направлении увеличения положительной поляризации в области потенциалов 0÷+0,8 *В* также наблюдается анодная волна с максимумом. Надо полагать, что в этой области потенциалов окисления Cu_2Se протекает до селенит-иона и гидроокиси меди, которая затем может дегидратироваться. К тому же стандартный электродный потенциал суммарной электродной реакции

$$Cu_2Se + 10OH^- - 8e \rightarrow SeO_3^{2-} + 2CuO + 5H_2O \qquad (4)$$

составляет -0,22 *В* [6].

Замена щелочной среды на растворы сульфата калия (pH 6,4) показала, что окисление Cu_2S (рис. 4, кривая 2*)* и Cu_2Se протекает подобно их растворению в слабокислых средах. Образующиеся при этом основные, пассивирующие электрод соли обусловливают более низкую скорость окисления, чем в растворах хлорида калия.

Изучением анодного поведения теллурида меди в растворах серной кислоты от $1\cdot10^{-2}$ до 8 *н* установлено, что с увеличением ее концентрации скорость процесса растет, а потенциал начала анодного растворения сдвигается в отрицательную область. Однако подробно исследовать природу этого процесса и его кинетику выбранным нами методом оказалось невозможно, так как в кислых растворах на полярограмме измеряемые токи фиксируются лишь в узкой области потенциалов (рис. 5, *а).* Аналогичный эффект наблюдается и для растворов NaOH при концентрации более 0,05 *н.*

Created by free version of 2PDF

Brikeov university

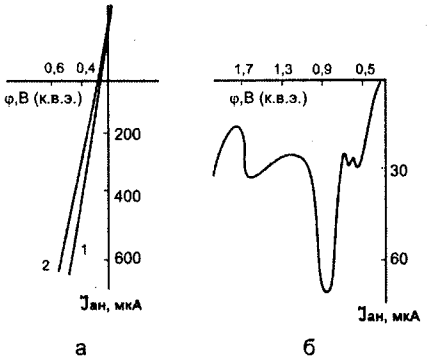


Рис. 5. Кривые анодного окисления теллурида меди (I) в 2 н. растворе серной кислоты, снятые с применением полярографа LP-60 а (*а*) и потенциостата П-5827 М в потенциодинамическом режиме (*б*).

По нашему мнению, теллурид является электрохимически более активным, чем сульфид и селенид, и возникающие при его поляризации токи (катодный или анодный) значительно превышают верхний предел чувствительности прибора. Это предположение полностью подтвердилось при снятии поляризационной кривой Cu_2Te с помощью потенциостата П-5827М. Как видно из рис. 5, б, окисление теллурида меди (I) протекает сложно, с образованием ряда продуктов, что представило предмет наших отдельных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Venkatachalam, R. Mallikarjunan. – «Trans. Inst. Mining Metallurgy», 1970, v. 79. P. 181-188.

2. Д.М. Чижиков, З Ф. Гуляницкая и др. Гидрометаллургия сульфидных сплавов и штейнов. М., Изд-во АН СССР, 1962.

3. О.А. Сонгина, З.Б. Рождественская, С.Д. Ахметова. Полярографическое изучение анодного окисления сульфидов меди. – «Известия вузов. Хим и хим. технол.», 1974, т. 17, № 4, С. 502-506.

4. Х. З. Брайнина. Инверсионная вольт-амперометрия твердых фаз. М., «Химия», 1972.

5. I. Vrebosch, A. Tigelin. – «Bull. Soc. chim. France», 1959, v. 206.

6. Е.А. Букетов, М.З. Угорец. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1965. С. 242.

7. Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский. Вращающийся дисковый электрод. М., «Наука», 1972.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ТРУДЫ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТОМ 29

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «Наука» КАЗАХСКОЙ ССР
Алма-Ата · 1 9 8 0

511

Buketov University
Created by free version of 2PDF

В сборнике представлены результаты изучения твердофазного взаимодействия окислов кобальта, марганца, свинца и щелочноземельных металлов с пятиокисью мышьяка, а также термической устойчивости образующихся арсенатов. Значительное место уделено гидролитическим процессам в многокомпонентных растворах солей металлов в присутствии соединений 3 и 5 валентного мышьяка, условиям формирования твердых фаз и вопросам очистки технологических растворов от мышьяку и сурьмы. Приведены разработанные методики определения мышьяка и сурьмы в растворах и медеэлектролитных шламах.

Книга рассчитана на инженерно-технических и научных работников в области химии и металлургия, она может быть полезна студентам старших курсов металлургических и химико-технологических факультетов.

Редакционная коллегия:
Л. Н. Абишев (ответственный редактор),
С. М. Исабаев, М.Ш.Шарипов, М. И. Бакеев,
А. Н. Полукаров, (ответственный секретарь),
Д. Ж. Махметов

Buketov University
Created by free version of 2PDF

М.З. УГОРЕЦ, В.С. БАЙПЕИСОВА, Е.А. БУКЕТОВ,
К.М. АХМЕТОВ, Ф.Х. ИСКАКБЕКОВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРООКИСИ ТИТАНА С МЫШЬЯКОВОЙ КИСЛОТОЙ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Известно, что гидроокись титана (IV) [1-3], как и титан в растворе [4], реагирует с мышьяковой кислотой с образованием арсенатов титана, малорастворимых даже в сильнокислых растворах. На этой основе разработана технология осаждения мышьяка (и сурьмы) из растворов электролитического рафинирования меди с использованием сульфата титанила и аммония [5-6]. Показано [7], что в твердой фазе при этом формируется рентгеноаморфный арсенат титана состава $3TiO_2 \cdot As_2O_5 \cdot nH_2O$. При полупромышленных испытаниях установлено [8], что титан (IV) можно регенерировать, обрабатывая титаномышьяковый осадок раствором кальцинированной соды. При этом титан (IV) остается в твердой фазе в виде гидроокиси, которую можно использовать для осаждения мышьяка из кислых растворов.

Некоторые данные о взаимодействии гидроокиси титана с мышьяковой кислотой в сернокислых растворах приводятся авторами [3], которые получали гидроокись титана при нейтрализации сернокислого раствора титана аммиаком. Показано, что степень осаждения мышьяка (V) существенно зависит от температуры и в меньшей степени от концентрации кислоты и количества осадителя.

Цель настоящей работы – изучить закономерности осаждения мышьяка (V) из сернокислых растворов на гидроокиси титана, полученной при нейтрализации титансодержащего раствора содой.

Гидроокись титана получали нейтрализацией раствора двойного сульфата титанила и аммония (37 *г/л*) 1*М* раствором соды до pH 10-11 при температуре 40-50°С. Осадок отделяли от маточного раствора декантацией и промывали до отсутствия в промывных водах ионов SO_4^{2-}, сушили на воздухе до постоянного веса (3-4 *сут*) и определяли состав. Навеску 0,2 *г* вносили в 100 *мл* бидистиллированной воды и кипятили в течение I *ч*. Масса прокаленного при 850-900°С осадка определяла содержание двуокиси титана в исходной гидроокиси [9].

В водной вытяжке весовым методом находили содержание SO_4^{2-}, титрованием раствором щелочи – количество кислоты и пламенно-фотометрическим методом – количество натрия.

Количество гидроксильных групп, связанных с титаном, находи-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

ли по замещению их на фторид-ионы о последующим титрованием [10]. Методика определения содержания ОН-групп в гидроокиси титана была следующей. В полиэтиленовый стакан помещали навеску 0,3 *г* гидроокиси, приливали при перемешивании 100 *мл* раствора KF (300 *г/л*) и доводили pH до 8,2-9,2 (по фенолфталеину). Через определенные промежутки времени оттитровывали выделившуюся щелочь 0,1 *н* раствором HCl.

Осаждение мышьяка (V) гидроокисью титана из сернокислых растворов исследовали в интервале температур 15-75°C, при концентрации серной кислоты 0,2*M*, соотношении $3TiO_2:As_2O_5 = 1 \div 5$. Содержание мышьяка (V) в исходном растворе составляло 10,2 *г/л*. Опыты проводили в термостатированных (±0,5°) ячейках при перемешивании на магнитной мешалке. Объем раствора 100 *мл*.

Гидротермальную обработку гидроокиси и арсената титана осуществляли в динамическом режиме со снятием термограмм при скорости нагревания 5 *град/мин* [11], ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20, образцы прессовали в таблетки KBr, рентгенограммы снимали на установке ДРОН-2,0 с медным антикатодом.

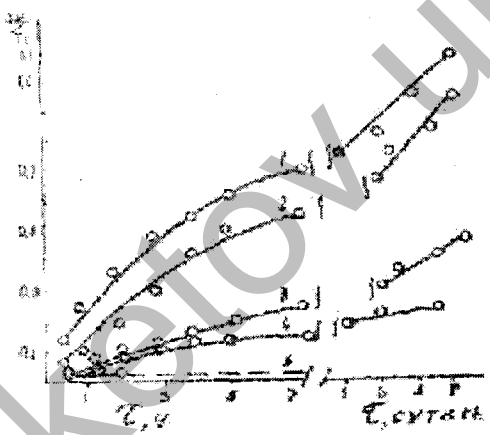


Рис.1. Зависимость OH^-:Ti в гидроокиси титана от продолжительности контакта с раствором KF; *1,2*- свежеполученные образцы; *3* - полученные образцы через 10 *мес* после синтеза; *4* - образцы, полученные после АДТА в содовом растворе; *5* - то же, в 1,5*M* H_2SO_4.

Результаты химического анализа двух образцов гидроокиси титана состава $TiO(OH)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ при отношении $H_2O:TiO_2$= 1,61 и 1,41, следующие: TiO_2 - 72,6, 75,5%; SO_3 - 0,7, 0,3%; Na_2O - 0,4, 0,4%; H_2O - 26,3, 24,0%;

Титрование взвеси гидроокиси титана в растворе KF (рис.1) показывает, что отношение OH^-:Ti возрастает со временем. При этом про-

Bukstov University
Created by free version of 2PDF

текают 2 процесса [10]: быстрое замещение ионами F^- гидроксильных групп и медленное разрушение мостиковых кислородных связей. Их разделение по кривым титрования довольно затруднительно.

ИК-спектр гидроокиси титана (рис. 2) почти не отличается от такового для гидроокиси титана, полученной нейтрализацией раствором NaOH [12]. При нагревании гидроокиси титана в интервале температур 100-200°С происходит почти полная дегидратация, а образование анатазной модификации - с удалением остатков воды.

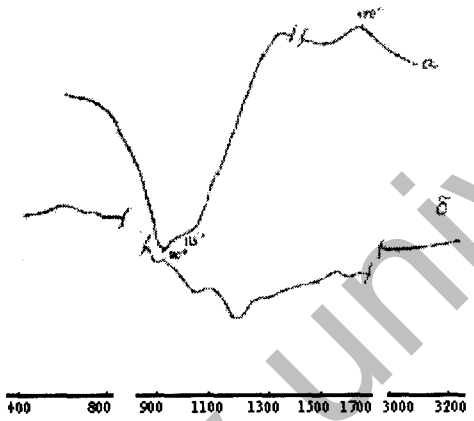


Рис. 2. Дериватограмма (а) и ИК-спектры (б) исходной гидроокиси титана

На рисунке 3 показаны кинетические кривые степени осаждения мышьяка (V) во времени. По ним виден их различный характер в зависимости от температуры. В интервалах температур 15-45°С (отношение $3TiO_2:As_2O_5 = 3$, кислотность 150 *г/л*) наблюдаются 2 участка: на первом скорее всего происходит быстрая физическая сорбция мышъяка (V) на поверхности гидроокиси титана, а на втором – образование арсената титана с одновременным осаждением мышьяка из раствора. С повышением температуры (45-75°С) роль сорбционных процессов уменьшается, но увеличивается роль химического взаимодействия с образованием арсената титана. Для этого процесса характерно постепенное уменьшение скорости реакции вследствие диффузионных ограничений, "химический" характер кинетических кривых наблюдается и при отношении $3TiO_2:As_2O_5 = 2$ и концентрации H_2SO_4 50 *г/л* и выше.

Изменение степени осаждения мышьяка при 10-часовом контакте в зависимости от температуры, отношения $3TiO_2:As_2O_5$ и кислотности

Created by free version of 2PDF
Buketov university

приведены на рисунке 4.

Как показали исследования, сорбционная способность гидроокиси титана по отношению к мышьяку (V) при длительном хранении уменьшается (объем раствора 50 *мл*, температура 60°С, время 5*ч*):

Продолжительность хранения, *мес*	0,25	1	2	5	7	10	12
Сорбционная способность, %	64,7	54,5	50,0	45,9	37,5	33,2	29,6

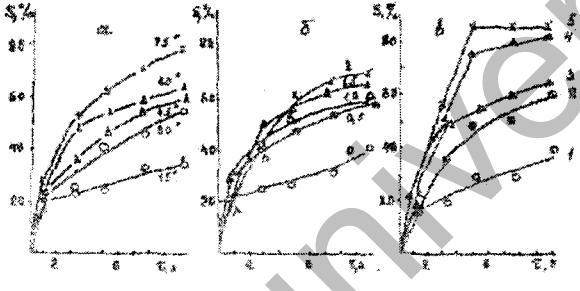


Рис. 3. Кинетические кривые осаждения мышьяка на гидроокиси титана в зависимости; *а* - от температуры, *б* - от концентрации, *в* - от отношений компонентов.

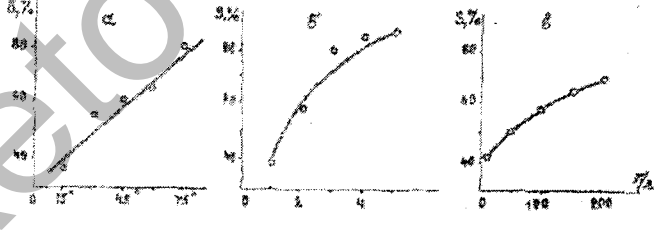


Рис. 4. Зависимость степени осаждения мышьяка от: *а* - температуры, *б* - отношения $3TiO_2$:As_2O_5; *в* - концентрации H_2SO_4 (*г/л*).

В связи с превращениями гидроокиси титана в гидротермальных условиях [11] интересно сопоставить сорбционную способность продуктов гидротермальной обработки. Получены следующие данные по сорбционной способности гидроокиси титана после гидротермальной обработки до температуры 250-270°С:

Buketov University
Created by free version of 2PDF

	Степень осаждения А, %
Исходная гидроокись титана	64,7
1 *M* Na_2CO_3	49,8
0,5*M* NaOH	49,0
0,5*M* H_2SO_4	24,4
1,5 *M* H_2SO_4	25,0
H_2O	14,0

Как видно, в наибольшей степени потеря сорбционной способности гидроокиси титана происходит в воде и сернокислом растворе. Это связано с дегидратацией гидроокиси и превращением ее в кристаллическую двуокись титана.

Ранее показано [3,7], что при недостатке титана (IV) по отношению к мышьяку (V) в 1,5 *M* растворе H_2SO_4 в твердой фазе формируется рентгеноаморфный арсенат титана, в котором отношение TiO_2:As_2O_5 приближается к трем. Нами исследовано поведение этого арсената титана в гидротермальных условиях методом ДТА [11]. Исходный арсенат титана получен введением в 1,5 *M* раствор H_2SO_4, содержащий мышьяк (V) (10 *г/л*), кристаллической соли $TiOSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ при молярном отношении TiO_2:As_2O_5 = 3. Раствор с осадком перемешивали 1ч при 60°С, фильтровали, осадок промывали водой и сушили на воздухе при 20-22°С до постоянной массы. Отношение TiO_2:As_2O_5 в нем составляло 3,2. Препарат был аморфным, его ИК-спектр и термограмма аналогичны приведенным ранее [7].

На термограммах арсената титана в воде и 0,5-1 *M* растворах H_2SO_4 (2 *г* твердого и 2 *мл* раствора) имеются экзоэффект при 180° и эндоэффект при 250°С (рис. 5). Температуры эффектов не зависят от концентрации кислоты. Твердый продукт после ДТА дает четкую рентгенограмму, на которой видно, что анатаз почти отсутствует. Ряд дифракционных полос совпадает с таковыми для арсената титана, нагретого до 650°С /т/. Соотношение TiO_2:As_2O_5 в обоих продуктах близко к 4.

Таким образом, кристаллический арсенат титана (TiO_2:As_2O_5 = 4) можно получить при гидротермальной обработке (до 250°С) аморфного соединения (TiO_2:As_2O_5 = 3), выделяющегося из сернокислого раствора.

Created by free version of 2PDF

Bukeov University



Рис.5. Термограммы рентгеноаморфного арсената титана, полученного в 0,5М H_2SO_4 (*а*); 1М H_2SO_4 (*б*); на воздухе (*в*).

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1) при нейтрализации двойного сульфата титанила и аммония раствором соды осаждается аморфная гидроокись титана состава $TiO(OH)_2 \cdot 0{,}5H_2O$;

2) осаждение мышьяка гидроокисью титана определяется как физической сорбцией, так и химическим взаимодействием с образованием труднорастворимого арсената титана;

3) сорбционная способность исходной гидроокиси титана по отношению к мышьяку (V) уменьшается со временем, то же самое при гидротермальной обработке в воде и растворе серной кислоты. При обработке в щелочном или содовом растворе сорбционная способность остается высокой;

4) выделяющийся из сернокислого раствора аморфный арсенат титана (TiO_2:As_2O_5 = 3) при гидротермальной обработке в воде или в растворах H_2SO_4 до 250°С кристаллизуется с образованием соединения с TiO_2:As_2O_5 = 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.А. Букетов, М.З. Угорец, Х.И. Байкенов и др. Способ очистки сильнокислых растворов от мышьяка и сурьмы. Авт. свид. СССР № 305742. – Бюлл. изобр., 1975, №1.

2. А.К. Шарова, З.М.Титова. Об использовании арсенатного метода осаждения ниобия, тантала и титана из сернокислых растворов. - Труды Ин-та хим. УНЦ АН СССР, 1971, вып.23, С.94.

3. М.З. Угорец, С.Н. Новик. О некоторых закономерностях осаждения мышьяка (V) из сернокислых растворов на гидроокиси титана. - Цветные металлы, 1976, № II, С.23.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

4. А.К. Шарова, А.Л. Штин, Е.Н. Кетова. Способ выделения мышьяка из растворов. Авт. свид. СССР №186404. - Бюлл. изобр., 1966, № 19, С.20.

5. Л.И. Меклер, В.Д. Нагибин, М.И. Городецкий, М.З. Угорец и др. Способ сорбционной очистки кислых растворов от мышьяка и сурьмы. Авт. свид. СССР № 494175. - Бюлл.изобр., 1975, № 45.

6. М.И. Городецкий, М.З. Угорец Л.И. Меклер, С.П. Новик и др. Сорбционная технология осаждения мышьяка и сурьмы из медного электролита на Балхашском горно-металлургическом комбинате. - Цветная металлургия, 1978, № 18, С.36.

7. М.З. Угорец, С.Н. Новик, Б.С. Байпеисова. Исследование некоторых свойств арсената титана. – «Ж. физ. хим.», 1977, Т.51№ 2, С. 523.

8. М.З. Угорец, С.Н. Новик, Б.С. Байпеисова и др. О регенерации титансодержащего сорбента при очистке растворов от мышьяка. - *Цветные металлы*, 1978, № I, С.19.

9. Г. Шарло. Методы аналитической химии. – М.-Л., 1965, С.827.

10. Л.И. Бирюк, Я.Г. Горощенко, А.М. Калиниченко. О составе продуктов термического гидролиза сульфата титанила. – «Укр. хим. журн.», 1973, т.39, № 3, С.230.

11. М.З. Угорец, Д.К. Аргинбаев, Ф.Х. Искакбекова, Е.А. Букетов. Термографическое исследование гидролиза растворов сульфата титанила и гидротермальной кристаллизации гидроокиси титана (IV). Деп. ВИНИТИ № 2738-77, С. 16, РЖХим,1977, 21Б1018,

12. Д.К. Аргинбаев, М.З.Угорец, К.М. Ахметов. Исследование некоторых свойств гидратированной двуокиси титана в зависимости от способа ее получения. Деп. ВИНИТИ, № 1960-74, С.15. РЖХим, 1974, 22В17.

Buketov University

Created by free version of 2PDF

М. З. УГОРЕЦ, С. Н. НОВИК, Д. З. СУЛЕЙМАНОВА,
Г. А. КУЗНЕЦОВ, Е. А. БУКЕТОВ

О РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ СУРЬМЫ (III,V) В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Сведения о растворимости оксидов сурьмы (III,V) и их гидратов в сернокислых растворах представляют интерес в первую очередь для электролитического рафинирования меди. В анодной меди соединения сурьмы представлены в основном антимонидами меди Cu_xSb_y, антимонатами свинца $2PbO{\cdot}Sb_2O_5$ и $PbO{\cdot}Sb_2O_5$ и медными слюдками типа $3CuO{\cdot}4NiO{\cdot}Sb_2O_5$. Из этих соединений лишь последние, почти не изменяясь, переходят в шлам [1]. Антимонаты свинца частично разлагаются в растворах H_2SO_4, в твердой фазе образуются $PbSO_4$ и $Sb_2O_5{\cdot}nH_2O$. Антимонаты меди окисляются на аноде, при этом сурьма окисляется вначале до Sb (Ш), а затем – до Sb (V) [2, 3]. Обе формы сурьмы в водных растворах гидролизуются и в твердую фазу в связи с малой растворимостью выпадают оксиды и гидроксиды. Практика показала, что при электролитическом рафинировании меди [4, 5] в медеэлектролитный шлам переходит 60-80% сурьмы из анодной меди и значительная доля сурьмы шламов представлена ее гидратированными оксидами. Желателен еще больший переход сурьмы в шлам, поскольку при ее содержании выше 0,5 *г/л* в электролите возможно образование взвесей гидратов оксидов сурьмы или смешанных соединений типа $mSb_2O_3{\cdot}nAs_2O_3$ или $xSb_2O_3 \cdot yAs_2O_3$ что приводит к попаданию сурьмы (и мышьяка) в катодную медь [2]. Сурьма (III) окисляется либо на аноде [3], либо кислородом в присутствии металлической меди [2].

Есть сведения о растворимости Sb (III, V) в сернокислом электролите рафинирования меди [2]. Растворы Sb(III) и Sb (V) склонны к пересыщению. Растворимость Sb (V) зависит от дисперсности гидрата. Длительное выдерживание раствора с кристаллическим $Sb_2O_5{\cdot}nH_2O$ приводит к концентрации Sb(V) (~0,14 *г/л*), в то время как дисперсный гидрат дает раствор, содержащий 0,5-0,9 *г/л* сурьмы (V). Равновесное содержание Sb (III) в растворе, содержащем 185 *г/л* H_2SO_4 и 40 *г/л* Cu (II), в отсутствие As (V) при 52-54°С близко к 0,53 *г/л*.

В присутствии As (III) до 2,3 *г/л*, как и Cu (II) и Ni (II), несколько стабилизируются пересыщенные растворы Sb (III). В присутствии Ni(II) увеличивается концентрация сурьмы в электролите [4]. Концентрация истинно растворенной сурьмы в электролите не должна превышать 0,2 *г/л*, а экспериментально обнаруживаемые концентрации,

Created by free version of 2PDF
Buketov University

обычно выше (до 1,5 *г/л*) за счет коллоидных и мелкодисперсных частиц [5]. Анодное растворение металлической сурьмы в 3 *н* растворе H_2SO_4 при 55°С увеличивало устойчивую концентрацию сурьмы в растворе в присутствии никеля и тиомочевины [6]. Так, в их отсутствие концентрация Sb около 0,2 *г/л* при введении 20 *г/л* Ni доходит до 0,5 *г/л*, а при введении 0,5 *г/л* тиомочевины до 1 *г/л*. В электролите, содержащем 150 *г/л* H_2SO_4, 20 *г/л* Ni и 0,5 *г/л* $CS(NH_2)_2$ достигнута устойчивая концентрация сурьмы 2,02 *г/л*. Степень ее окисления в растворе не указывается.

В настоящей работе приведены результаты изучения растворимости реактивных Sb_2O_3 и Sb_2O_5 (ч) и специально синтезированных гидратов $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Sb_2O_5 \cdot mH_2O$ в сернокислых растворах и влияния меди, никеля, мышьяка, тиомочевины, хлора и титана (IV) на растворимость соединений сурьмы. Титан (IV) применяют для вывода мышьяка и сурьмы из электролита [7].

Гидраты оксидов сурьмы получали следующим образом [8-10]. Металлическую сурьму (99,9%) растворяли в концентрированной серной кислоте, раствор разбавляли водой в 40-50 раз, отфильтровывали и промывали осадок (до отсутствия SO_4^{2-}). Воздушно-сухой гидрат содержал сурьмы (III) 71,9%, что соответствует составу $Sb_2O_3 \cdot 2{,}6H_2O$. Гидрат сурьмы (V) получили растворением металлической сурьмы в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (10:1) при нагревании. Раствор разбавляли водой, осадок выдерживали 24 ч в маточном растворе, отмывали от Cl^-, отфильтровывали и сушили на воздухе. Препарат содержал сурьмы (V) 68,2%, что соответствует составу $Sb_2O_5 \cdot 1{,}9H_2O$. Гидраты оксидов идентифицировали методами рентгенофазового (ДРОН-1) и термогравиметрического (дериватограф, "Венгрия") анализов.

Растворимость изучали на термостатированной ячейке с перемешиванием на магнитной мешалке. Достигнув заданной температуры, в раствор определенного состава (100 *мл*) вносили 1-1,5 *г* оксида или гидроксида сурьмы и выдерживали до постоянной концентрации сурьмы в растворе. Конечные пробы отбирали из отфильтрованного раствора. Твердые фазы промывали водой, сушили на воздухе и анализировали. Содержание сурьмы определили фотоколориметрическим методом с фиолетовым кристаллическим.

Растворимость оксида и гидроксида сурьмы (III). Растворение оксида и гидроксида сурьмы (III) в растворе H_2SO_4 (150 *г/л*) при 60°С дает растворы с содержанием сурьмы до 0,6 *г/л*. Введение в медносульфатный раствор ионов никеля несколько увеличивает концентра-

Created by free version of 2PDF
Buketov University

цию сурьмы. Ниже приведены равновесные концентрации сурьмы (III) (*г/л*) в растворе H_2SO_4 150 *г/л* в контакте с Sb_2O_3 и $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ в присутствии Cu (II) (40 *г/л*), Ni (II) (25 *г/л*), Cl^- (0,07 *г/л*), As (V) (8 *г/л*), $CS(NH_2)_2$ (0,5 *г/л*), Ti (IV) (5 *г/л*) при 60°С в течение 6 ч:

Sb_2O_3	
Без Ti (IV)	0,55
В присутствии Ti (IV)	4,20
То же, с добавлением:	
$CS(NH_2)_2$	1,00
As (V)	0,17
$Sb_2O_3 \cdot nH_2O$	
Без Cu (II)	0,60
В присутствии Cu (II) с добавлением:	
Ni (II)	0,76
Cl^-	0,62
Ni (II)	0,75
As (V)	0,125

Как видно, сильное влияние оказывает мышьяк (V): за 1 ч концентрация сурьмы достигает 0,62 *г/л*, затем уменьшается и устанавливается на уровне 0,125 *г/л*, В присутствии Ti (IV) содержание сурьмы в растворе резко возрастает (4,2 *г/л*). Это связано, по-видимому, с явлением комплексообразования. В присутствии титана и тиомочевины концентрация сурьмы снижается до 1 *г/л*. При добавлении мышьяка (V) в раствор, содержащий титан, концентрация сурьмы устанавливается на уровне 0,17 *г/л*. Вероятно, происходит образование мышьяковосурьмянистого соединения и соосаждение его с титаном (IV). В присутствии мышьяка последний переходит в твердые осадки, в которых отношение Sb:As находится в пределах 2,5-3,3. Это соответствует литературным данным [1].

Растворимость оксида и гидроксида сурьмы (V). Равновесие в системе $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ (Sb_2O_5) - раствор H_2SO_4 (150 *г/л*) устанавливали в течение 6-8 ч.

Ниже приведены равновесные концентрация Sb (V) (*г/л*) в растворе H_2SO_4 (150 *г/л*) в контакте с $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ в присутствии Cu (II) (40 *г/л*), Ni (II) (25 *г/л*), Cl^- (0,07 *г/л*), As (III) (9 *г/л*), As (V) (9 *г/л*), $CS(NH_2)_2$ (0,5 *г/л*) при 60°С в течение 6-8 ч:

Created by free version of 2PDF
Bukrow University

Без Cu (II)	0,63
В присутствии Cu (II)	0,58
То же, с добавлением:	
Ni (II)	0,55
Cl^-	0,56
$CS(NH_2)_2$	0,20
As (III)	0,28 [1]
As (V)	0,49 [2]

Далее приведены равновесные концентрации (*г/л*) Sb (V) в растворе H_2SO_4 (150 *г/л*) в контакте с Sb_2O_5 и $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ при 60°C в присутствии титана (17) в количестве 5 *г/л* в течение 6 *ч*:

Без Ti (IV)	0,14
В присутствии Ti (IV)	0,10
То же, с добавлением:	
$CS(NH_2)_2$	0,05
As (III)	0,12
$Sb_2O_5 \cdot nH_2O$	
Без Ti (IV)	0,63
В присутствии Ti (IV)	0,58
То же, с добавлением:	
$CS(NH_2)_2$	0,49
As (V)	0,58
As (III), $CS(NH_2)_2$	0,21

Ниже приведены равновесные суммарные концентрации сурьмы (*г/л*) в растворе H_2SO_4 (150 *г/л*) в контакте со смесью Sb_2O_3 и Sb_2O_5 при 60°C в течение 6 *ч*:

Без добавки	0,53
$CS(NH_2)_2$	0,46
Ti (IV)	1,80
$CS(NH_2)_2$, Ti (IV)	1,1
As (III), As (V), Ti (IV)	0,16

Процесс растворения гидроксида сурьмы (V) в растворе H_2SO_4 в присутствии меди, никеля, хлора и тиомочевины характеризуется образованием в первые 3-4 *ч* пересыщенных растворов. Приблизительно через 2 *ч* достигается максимальная концентрация сурьма – около 0,9-1 *г/л* (в присутствии тиомочевины 0,38 *г/л*), которая затем падает, уста-

[1] Установившаяся концентрация 8 *г/л*.

[2] Установившаяся концентрация 8,7 *г/л*.

Bukeтof University

Created by free version of 2PDF

навливаясь на уровне, приведенном в таблице. Образование пересыщенных по сурьме растворов не наблюдается. Все исследованные добавки, за исключением мышьяка (III) и тиомочевины, почти не влияют на концентрацию Sb (V) в растворе. В присутствии As (III) при 60°С концентрация Sb (V) падает до 0,28 *г/л*. Одновременно уменьшается и исходная концентрация As (III). Эти результаты соответствуют выводам о взаимодействии разновалентных форм мышьяка и сурьмы в растворе[2].

Анализы твердых фаз показали, что в воде гидроксид сурьмы (V) не меняется, ее содержание в воздушно-сухом остатке составляет 68,8%. В растворах серной кислоты происходит частичное обезвоживание гидрата, содержание сурьмы в воздушно-сухом остатке увеличивается до 72-76%. После контакта с раствором, содержащим мышьяк (Ш), осадок гидроксида сурьмы (2) содержал 4-7% мышьяка, что и следовало ожидать из анализа раствора, свидетельствующего о снижении исходной концентрации мышьяка. В осадках, полученных от контакта с раствором мышьяка (V), мышьяк отсутствовал.

В присутствии титана (IV) растворимость сурьмы (V) незначительно снижается вследствие частичного соосаждения с Ti (IV). Последнее подтверждается наличием титана в твердой фазе. В растворах, содержащих мышьяк (III) и сурьму (V), происходит соосаждение мышьяково-сурьмянистых соединений с титаном (IV).

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

- растворимость оксидов и гидроксидов сурьмы (III,V) в сернокислых растворах при 60°С не превышает 0,7 *г/л;*
- ионы меди, никеля, хлора практически не влияют на растворимость оксидов и гидроксидов сурьмы (III,V), тиомочевина снижает растворимость гидроксида сурьмы (V), титан увеличивает растворимость оксида и гидроксида Sb(III) и несколько снижает растворимость оксида сурьмы (V);
- разновалентные формы мышьяка и сурьмы образуют мышьяково-сурьмянистые соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Хенниг, Ф. Павлек. Изучение фазового состава анодных шламов электролиза меди. «Пробл. совр. Металлургии», 1960, № 6, С.103,

2. Л.Я. Лившиц, В.А. Пазухин. Поведение мышьяка и сурьмы при электролитическом рафинировании меди. – «Ж. прикл. хим.», 1954, 27, № 3, С.298.

3. Б.Б. Дроздов. Поведение мышьяка и сурьмы при электролитическом рафинировании меди. – «Ж. прикл. хим.», 1960, 33, № 3, С.662.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

4. А.И. Левин, М.И. Номберг. Электролитическое рафинирование меди. М., 1963.

5. Ю.В. Баймаков, А.И. Журин. Электролиз в гидрометаллургии. М., 1977.

6. Х.И. Байкенов, У.Б. Сыздыкбаева, Е.А. Букетов. Влияние тиомочевины и никеля на растворимость сурьмы в медном электролите. «Цветные металлы», 1978, № 5, С. 28.

7. М.К. Городецкий, М.З. Угорец, Л.И. Меклер, С.Н. Новик и др. Сорбционная технология осаждения мышьяка и сурьмы из медного электролита на Балхашском горно-металлургическом комбинате. «Цветная металлургия», 1978, № 18, С. 36.

8. Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. Чистые химические вещества. М., 1974.

9. С.Ю. Файнберг. Анализ руд цветных металлов. М., 1963.

10. M. Ave, T. Ho. Bill. chem. Soc. Jap., I968, №41, P. 333.

Buketov university

Created by free version of 2PDF

У.Б. СЫЗДЫКБАЕВА, Х.И. БАЙКЕНОВ,
Е.А.БУКЕТОВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ И МЫШЬЯКА ПРИ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ СУРЬМЫ

При электролитическом рафинировании черновой меди происходит накопление примесей в электролите, что ухудшает качество катодной меди [1]. Наиболее вредные примеси – мышьяк и сурьма, снижающие электропроводность, теплопроводность и пластичность металла.

В электролите сурьма в основном 3-валентная, она частично окисляется до 5-валентной, образуя плохо растворимую сурьмяную кислоту [2]. Мышьяк (III) находится в виде метамышьяковистой кислоты. Продукты гидролиза мышьяка и сурьмы образуют в электролите "плавучий шлам", адсорбирующийся на катоде. Также идет прямой разряд ионов сурьмы и мышьяка.

Один из перспективных методов вывода вредных примесей из цикла электрорафинирования меди - очистка электролита ионообменными смолами. Так как его основной состав при этом не меняется, процесс легко автоматизируется и несложен в аппаратурном оформлении.

В литературе имеются данные об ионообменном поведении сурьмы для солянокислых сред и оксикарбоновых кислот [3-6]. Так, показано [5-7], что иониты АН-1; АВ-17; АВ-27; АМП; АН-18; АН-21; АН-22; АН-23; АН-31; АН-2Ф; АП-1,2,3; КУ-2, КУ-36; АНКБ-1,7,15; Дауэкс 1х8; ЭДЭ-10П извлекают сурьму и мышьяк из 3,5 *н* растворов серной кислоты, а из медного электролита в незначительных количествах. Сильнокислотные катиониты не сорбируют сурьму, видимо, из-за того, что соединения сурьмы (III) в электролите $[Sb_2(SO_4)_3]$, $[(SbO)_2SO_4]$ слабо диссоциированы. В сильнокислой среде высокоселективными сорбентами по отношению к сурьме являются комплексообразующие фосфорнокислые иониты типа КРФ, КФ и КФП. Фосфорнокислые катиониты обладают химической, термической и радиационной стойкостью [7-9].

Избирательную сорбцию сурьмы проводили на катионите КФП-12, где кроме сурьмы частично сорбируются мышьяк и железо. Сорбция других катионов из электролита подавляется серной кислотой (150 *г/л*). Мышьяк сорбируется в самом начале процесса только из первых трех объемов фильтруемого раствора. В первой пробе 3-валентный

Buketov University
Created by free version of 2PDF

мышьяк полностью оседает на ионите, а в дальнейшем сурьма, видимо, блокирует функциональные группы ионита, будучи родственной с ними. Несмотря на то, что она образует более прочные комплексы с катионитом, сорбция мышьяка объясняется высокой концентрацией ее в электролите по сравнению с сурьмой (As (III) ~ 6 *г/л*, Sb – 0,6). В последующих пробах содержание мышьяка остается постоянным до конца процесса сорбции сурьмы. На рисунке 1 представлены выходные кривые для сурьмы и мышьяка. Площадь сорбции на выходной кривой мышьяка очень мала по сравнению с площадью сорбции для сурьмы.

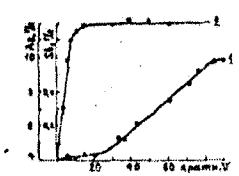


Рис.1.Выходные кривые сорбции сурьмы (1) и мышьяка (2)

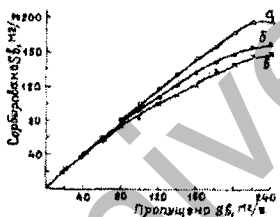


Рис.2. Зависимость количества сорбированной сурьмы от количества пропущенной сурьмы на грамм ионита. Число объемов раствора, пропущенных через ионит за 1 ч: а – 1; б – 3; в – 5

Сурьма сорбируется полностью с незначительным проскоком (0,006-0,05 *г/л*) из 20 объемов фильтруемого раствора. Далее идет повышение содержания сурьмы в фильтрате до полного проскока. Примерно 40 объемов электролита по отношению к объему ионита очищается от сурьмы на 80-85%. На характер сорбции сурьмы фосфорнокислым катионитом влияет скорость фильтрации электролита. При удельной нагрузке I (число объемов раствора, равных объему ионита в колонке за 1 ч) полнота очистки раствора от сурьмы выше, однако при малых скоростях фильтрации раствора мышьяка сорбируется больше. Повышение скорости пропускания раствора до удельных нагрузок 3 и 5 снижает полноту очистки раствора от сурьмы, в то же время снижается количество мышьяка, сорбированного на ионите, а общее количество сурьмы, сорбированной на ионите, не меняется. На рисунке 2 показано изменение сорбируемости сурьмы на катионите от скорости фильтрации раствора.

Created by free version of 2PDF
Buketov University

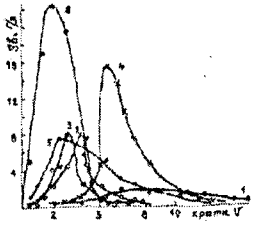


Рис.3. Выходные кривые десорбции сурьмы с катионита различными элюентами: 1 – щавелевая кислота; 2 – щелочной раствор сульфида натрия (40 г/л $NaOH$, 150 г/л Na_2S); 3 – раствор азотной и винной кислот (150 г/л HNO_3); 25 г/л $C_4H_6O_6$); 4 – раствор лимонной кислоты, винной кислоты; 5 – раствор винной кислоты 50 г/л; 6 – то же 100 г/л

Десорбцию сурьмы проводили после предварительной отмывки колонки от сопутствующих элементов. Как известно [10], мышьяк реэкстрагируется и десорбируется обычно водой. После окончания процесса сорбции ионообменные колонки отмывали водой от необменно адсорбированных элементов развитой поверхностью катионита и мышьяка. Десятикратным объемом воды мышьяк десорбируется полностью, в следующей порции регенерирующего раствора обнаруживаются только следы. Снижением скорости регенерации можно уменьшить объем воды, необходимый для десорбции мышьяка, в два раза.

Десорбцию сурьмы проводили различными десорбентами: щелочными растворами сульфида натрия, растворами лимонной, щавелевой и винной кислот. На рисунке 3 представлены выходные кривые десорбции сурьмы различными элюентами. Выходная кривая десорбции сурьмы щелочным раствором сульфида натрия (40 *г/л* NaOH, 150 *г/л* Na_2S) свидетельствует о гелевой кинетике десорбции, о чем говорит характерный резкий максимум кривой с длинным пологим "хвостом". Такая кривая характерна и для других десорбентов. Во всех указанных случаях процесс десорбции лимитирован реакцией взаимодействия сурьмы с элюирующими агентами. Исключение составляет щавелевая кислота и оксалат натрия, что объясняется, по-видимому, плохой растворимостью самих десорбентов в воде и тем, что образующееся соединение сурьмы в воде нерастворимо [11].

Щелочной раствор сульфида натрия элюирует сурьму достаточно полно, однако образующийся сульфид сурьмы выпадает в осадок в объеме колонки, что затрудняет работу с указанным элюентом. Сульфид натрия концентрирует сурьму в 10 раз по отношению к содержанию ее в электролите. Раствор винной кислоты в смеси с азотной кислотой (25 *г/л* HNO_3, 25 *г/л* винной кислоты), десорбирует сурьму достаточно полно, скорость процесса выше, чем в случае с сульфидом натрия и степень насыщения по сурьме больше в 10 раз. Двухмолярная лимонная кислота (40 *г/л*) дает при десорбции сурьмы на выход-

Created by free version of 2PDF

Buketov University

ной кривой резкий максимум, но увеличение концентрации сурьмы следует после пологого участка на кривой. Видимо, для образования комплекса сурьмы с лимонной кислотой необходимо какое-то время для активации процесса или для разрушения комплекса сурьмы с фосфорнокислыми группами ионита. За счет второго предварительного процесса объем десорбента, необходимый для десорбции, увеличивается, тем не менее лимонная кислота концентрирует сурьму по отношению к исходному раствору в 20 раз.

При десорбции чистой винной кислотой (50 г/л и 100 г/л) скорость процесса выше, чем для других десорбентов, максимум на выходной кривой смещен к оси ординат, концентрация сурьмы в винной кислоте увеличивается почти прямолинейно. Раствор винной кислоты 100 г/л концентрирует сурьму почти в 30 раз.

Таким образом, катионит КФП-12 сорбирует из медного электролита в основном сурьму и частично мышьяк, предварительно десорбируемый водой. Сурьму можно десорбировать с катионита КФП-12 лимонной и винной кислотами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.В. Баймаков, А.И. Журин. Электролиз в гидрометаллургии. М.,1963.
2. Б.В. Дроздов . – «Ж. прикл. хим.» 1960, т. 33, С. 662.
3. О. Самуэльсон. Ионообменные разделения в аналитической химии. М., 1966.
4. Г.К. Драгивская. Химия и технология сурьмы. Фрунзе, 1965.
5. П.И. Мартьянова, А.У. Махмудова, И.Я. Любман, Л.И. Меклер. Ионообменное извлечение сурьмы из растворов. Труды Казмеханобр., 1974, т. 13, С. 155.
6. Б.К. Преображенский. – «Радиохимия», 1961, т. 3, С. 309.
7. Ю.Б. Холманских, В.М. Шабалин, В.Г. Студнева. К вопросу об ионообменном извлечении сурьмы (III) и мышьяка (V) из сильнокислых растворов. Труды Ин-та Унипромедь, 1971, т. 14, С. 28.
8. М.У. Усубакунов. «Изв. АН КиргССР», 1971, т. 2, С. 47.
9. Ю.Б. Холманских, В.М. Шабалин, И.А. Суднева. «Изобр. открытия, пром. образцы, товар. знаки», 1973, № 32.
10. С.Ю. Файнберг, П.Л. Филиппова. Анализ руд цветных металлов. М., 1965.
11. Ambe S.J. Inorg. and Nikl. Chem., 1975, 37, № 9, P. 2023.

Buketov University
Created by free version of 2PDF

СОДЕРЖАНИЕ

1	Предисловие.	
2	Е.А. Букетов, С.С. Волков, В.К. Грузинов, Г.В. Медведев, С.И. Лаппо, В.Т. Ешмагамбетов, С.А. Попова, Ш.Н. Губайдуллин, В.И. Гудов, И.Г. Фадеев, В.И. Баранов. Раскисление стали сплавом АМС, выплавленным из джездинских бедных марганцевых руд.	9
3	М.З. Угорец, Е.А. Букетов. О термографическом изучении кинетики химических реакций.	22
4	Н.С. Сидорова, М.З. Угорец, В.Д. Пономарев, Е.А. Букетов. О скорости окисления селена окисью меди в щелочных растворах.	38
5	В.П. Малышев, Е.А. Букетов, Н.Н. Попрукайло, М. Махметов, З.И. Громакова. О взаимодействии селенида свинца с содой.	43
6	Л.Г. Козорин, З.И. Громакова, Е.А. Букетов. Об образовании теллурида золота в процессе электролиза черновой меди.	48
7	С.С. Бакеева, Е.А. Букетов, А.С. Пашинкин. О давлении диссоциации селенита кобальта.	63
8	Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Е.А. Букетов, Д.Н. Абишев, З.С. Широкова. О возможности переработки алунитов в гранулированном виде.	67
9	Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Е.А. Букетов, Д.Н. Абишев. Исследование процесса дегидратации гранулированного алунита.	73
10	Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Е.А. Букетов, Д.Н. Абишев. Восстановление гранулированных алунитов.	79
11	З.И. Громакова, Л.Г. Горохова, Е.А. Букетов. К методике фазового анализа соединений теллура в медеэлектролитных шламах.	90
12	З.И. Громакова, Л.Г. Горохова, Е.А. Букетов. Колориметрический метод определения теллура с метабисульфитом натрия.	95
13	О.И. Семина, М.З. Угорец, Е.А. Букетов. О скорости окисления теллура окисью меди в щелочном растворе.	100
14	Р.А. Мулдагалиева, А.С. Пашинкин, Е.А. Букетов, С.С. Бакеева. О термической устойчивости селенитов никеля, кобальта и магния.	108

Buketov University
Created by free version of 2PDF

15 С.С. Бакеева, Е.А. Букетов, А.С. Пашинкин. О давлении диссоциации селенитов никеля и магния. 113
16 А.А. Кожакова, В.П. Малышев, Е.А. Букетов, А.К. Шоканов. О механизме образования тиоселената натрия. 121
17 М. Махметов, А.Н. Полукаров, Е.А. Букетов. О взаимодействии окиси цинка с сернистым и серным ангидридами при повышенных температурах. 126
18 М.З. Угорец, К.М. Ахметов, Е.А. Букетов. Дегидратация гидроокиси меди в растворах едкого натра. 132
19 Л.И. Меклер, Е.А. Букетов, В.П. Малышев, Б.М. Акимов, Г.Г. Березин, Э.А. Симкин, А.А. Егизаров, М.И. Городецкий. Полупромышленные испытания по обжигу гранулированного некондиционного молибденового концентрата. 139
20 А.В. Калякина, А.А. Кожакова, Е.А. Букетов, А.Н. Полукаров. Разложение тиосульфат-иона при повышенных температурах. 153
21 М. З. Угорец, А. Тен, Е.А. Букетов. Об очистке газовой серы. 159
22 Г.В. Медведев, Е.Ф. Свадковская, С.И. Лаппо, В.К. Грузинов, Е.А. Букетов, В.В. Боровиченко, М.И. Друинский, Н.В. Рукавишников, С.С. Черемнов, А.А. Грабеклис. Полупромышленные опытные плавки сплава АХС (алюминий-хром-кремний) из бедной хромовой руды и экибастузского угля. 170
23 Г.В. Медведев, С.И. Лаппо, Е.А. Букетов,В.К. Грузинов, Т.Г. Габдуллин, Т.Д. Такенов, В.В. Боровиченко, М.И. Друинский, Н.В. Рукавишников, С.С. Черемнов, А.А. Грабеклис. Полупромышленные опытные плавки сплава АХС (алюминий-хром-кремний) из джездинской и каражальской марганцевых руд и экибастузского угля. 175
24 Е.А. Букетов, М.Н. Казов, Г.Л. Ахметова. Гидрохимический автоклавный щелочной способ переработки фосфоритов. 184
25 М.Н. Казов, Г.Л. Ахметова, Р.А. Казова, Е.А. Букетов. Автоклавное разложение каратауского фосфоритового концентрата щелочными растворами в присутствии кремнезема. 189
26 М.Н. Казов, Р.А. Казова, А.И. Лебедянцева, Е.А. Букетов. Разложение актюбинского концентрата гидрохимическим 240

Buketov University
Created by free version of 2PDF

автоклавным щелочным способом.
27 Т.Д. Такенов, С.И. Лаппо, Е.А. Букетов. Равновесные соотношения в системе германий-кислород в условиях восстановительного передела железных руд. 249
28 Г.В. Медведев, С.И. Лаппо, Е.А. Букетов, Т.Г. Габдуллин, Т.Д. Такенов, П.В. Топильский, М.И. Друинский, Н.П. Меликаев, Н.В. Рукавишников. Перспективы использования марганцевых руд Казахстана. 256
29 Г.В. Медведев, С.И. Лаппо, Т.Г. Габдуллин, Т.Д. Такенов, Е.А. Букетов, В.К. Грузинов. Использование марганцевых уд месторождения Ушкатын для получения марганцевых ферросплавов. 274
30 И.В. Егорова, В.П. Малышев, Е.А. Букетов. Обжиг-спекание гранулированных ванадиевых шлаков с различными добавками в неподвижном слое. 282
31 И.В. Егорова, В.П. Малышев, Е.А. Букетов. Влияние расхода добавок на извлечение ванадия из ванадийсодержащих конвертерных шлаков. 288
32 И.В. Егорова, В.П. Малышев, Е.А. Букетов. Термографическое исследование процессов обжига-спекания ванадиевых шлаков с солями натрия и калия в токе воздуха. 296
33 М.З. Угорец, Е.А. Букетов, К.Т. Рустембеков. О термических превращениях в элементарной сере. 304
34 А.Н. Полукаров, М. Махметов, В.П. Малышев, Е.А.Букетов. К вопросу о поведении мышьяка, селена и теллура при сжигании газовой серы. 313
35 А.Н. Полукаров, М. Махметов, Е.А. Букетов. Адсорбция мышьяковистого ангидрида из газов гранулированной окисью цинка. 319
36 А.Н. Полукаров, М. Махметов, Е.А. Букетов. О термической устойчивости арсенитов и арсенатов цинка. 331
37 М. Махметов, А.Н. Полукаров, Е.А. Букетов. Термографическое изучение взаимодействия твердых окислов мышьяка с окисью цинка. 337
38 М. Махметов, А.Н. Полукаров, Е.А. Букетов. Изучение упругости диссоциации метаарсенита цинка. 344
39 С.С. Бакеева, Р.А. Мулдагалиева, Е.А. Букетов, А.С. Пашинкин. О термической устойчивости среднего селенита железа. 348
40 Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Г.Л. Ахметова, Е.А. 352

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Букетов. Химические процессы при обжиге алунитов.
41 Н.Н. Попрукайло, В.П. Малышев, Г.Л. Ахметова, Е.А. Букетов. О природе эффектов на термограммах алунита. 358
42 Е.А. Букетов, Х.И. Байкенов, М.З. Угорец, В.Н. Глазков, Ю.П. Купряков, А.С. Антонов, М.П. Загородников. Укрупненные испытания автоклавного извлечения теллура и селена из медеэлектролитных шламов. 366
43 К.М. Ахметов, М.З. Угорец, Е.А. Букетов. Гидротермальное разложение гидроокисей меди (II), кобальта (II) и никеля (II). 375
44 А.В. Калякина, Е.А. Букетов, А. Кожакова, А.Н. Полукаров. О Взаимодействии теллурита с сульфитом натрия в водных растворах при повышенных температурах. 383
45 М.Н. Казов, Ю.М. Спивак, З.И. Громакова, Р.А. Казова, Е.А. Букетов, Л.П. Ни, С.Ю. Сенюта. Укрупненно-лабораторная проверка гидрохимического автоклавного щелочного способа переработки фосфоритов. 391
46 М.З. Угорец, К.Т. Рустембеков, К.М. Ахметов, Е.А. Букетов. Термографическое исследование взаимодействия элементарной серы со щелочными растворами. 398
47 Х.И. Байкенов, Е.А. Букетов, С.Е. Дюсембаева, Н.К. Илюсизов. Экстракция индивидуальных лантанидов и тория нафтеновыми кислотами. 405
48 Н.Н. Суханова, Е.А. Букетов. Экстракция Fe(III) смесью высокомолекулярных алкилфосфорных кислот. 411
49 Р.И. Пелюкпашиди, А.В. Емелина, Е.А. Букетов. Современные представления о строении и реакционной способности элементарной серы. 419
50 Л.Г. Козорин, Г.В. Макаров, Е.А. Букетов. О потенциалах селенида и теллурида одновалентной меди в сернокислых растворах. 424
51 *Л.Г. Козорин, Г.В. Макаров, Е.А. Букетов.* Электродные потенциалы халькогенидов одновалентной меди в сернокислых растворах в присутствии пирита. 428
52 А.К. Кобжасов, Д.Н. Абишев, А.Т. Шиндаулетова, Н.З. Балтынова, Е.А. Букетов. О магнитных продуктах термического разложения дисульфида железа. 432
53 В.П. Малышев, Е.А. Букетов, Р.У. Абишева. О едином методе определения кинетических и термодинамических характеристик. 441

Created by free version of 2PDF
Buketov University

54 А. Баешов, Г.В. Макаров, Е.А. Букетов.О механизме ионизации меди в системе Cu^0-$CuSO_4$-H_2SO_4-H_2O. 447
55 М.З. Угорец, К.Т. Рустембеков, Ю.А. Кушников, Е.А. Букетов. Исследование взаимодействия растворов едкого натра с элементарными халькогенами методом спектрофотометрии. 452
56 А.В. Емелина, Р.И. Пелюкпашиди, А.А. Кожакова, Е.А. Букетов. О восстановлении теллурита натрия в щелочных растворах. 460
57 Е.А. Букетов, В.П. Малышев, В.Г. Шкодин, С.В. Беляев, М.З. Угорец, Г.В. Макаров, Г.Г. Березин. О возможности переработки медно-свинцовых концент- ратов с применением обжига в шахтных печах. 467
58 А.Г. Русакова, Е.А. Букетов, Л.Н. Русаков. О механизме окисления магнетита. 477
59 М.З. Угорец, Л.С. Пивоварова, О.И. Семина, А.С. Антонов, Е.А. Букетов, К.Т. Рустембеков, В.В. Пригоровский. Исследования по извлечению селена из медеэлектролитных шламов методом катодной обработки в щелочных растворах. 488
60 Т.С. Шалаева, Е.А. Букетов, Г.В. Макаров. Изучение электрохимического поведения сульфида, селенида и телурида меди (I) методом вращающегося дискового электрода. 505
61 М.З. Угорец, В.С. Байпеисова, Е.А. Букетов, К.М. Ахметов, Ф.Х. Искакбекова. О взаимодействии гидроокиси титана с мышьяковой кислотой в сернокислых растворах. 513
62 М.З. Угорец, С.Н. Новик, Д.З. Сулейманова, Г.А. Кузнецов, Е.А. Букетов. О растворимости оксидов и гидроксидов сурьмы (III,V) сернокислых растворах. 520
63 У.Б. Сыздыкбаева, Х.И. Байкенов, Е.А. Букетов. Распределение сурьмы и мышьяка при сорбции и десорбции сурьмы. 526

Buketov University
Created by free version of 2PDF

Формат 60x84$^{1/16}$. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Объем 33,5 п.л.
Тираж 500. Заказ № 143
Отпечатано в типографии ТОО «Арко»,
г. Караганда, ул. Ленина, 2.

Buketov university
Created by free version of 2PDF