

20. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000.
21. *Talonen P., Rastas J., Leppien J.O.* // Surf. Interface Anal. 1991. Vol. 17. P. 669.
22. *Hanumantha Rao K., Javadi A., Karlvist T.* et al. // Proc. XV Balkan Mineral Processing Congr. (Sozopol, 12–16 June 2013). Vol. 1. P. 51.
23. *Рябой В.И.* // Цв. металлы. 2011. № 3. С. 7.

УДК: 669.536

DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-11-14

ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ НА СКОРОСТЬ ЦЕМЕНТАЦИИ МЕДИ ЦИНКОМ

© 2015 г. **Э.Б. Хазиева, С.С. Набойченко, К.Н. Болатбаев**

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
Северо-Казахстанский государственный университет (СКГУ)
им. М. Козыбаева, г. Петропавловск, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 23.12.13 г., доработана 13.03.14 г., подписана в печать 18.03.14 г.

Исследован процесс цементационной очистки от меди растворов, полученных при автоклавном выщелачивании сульфидных цинковых концентратов, с использованием методики вращающегося диска. Показано негативное влияние лигносульфонатов на скорость процесса, определены его кинетические показатели, высказаны предположения о возможных причинах снижения скорости цементации.

Ключевые слова: цементация, лигносульфонат, поверхностно-активные вещества, медь, цинк.

Cementation removal of copper from solutions obtained during pressure leaching of sulfide zinc concentrates using the rotating disc method is investigated. The negative action of lignosulfonates of the process rate is shown, its kinetic parameters are determined, and assumptions on possible causes of lowering the cementation rate are expressed.

Keywords: cementation, lignosulphonate, surfactants, copper, zinc.

Введение

При автоклавном выщелачивании цинковых концентратов возможно достижение высоких показателей извлечения цинка. Выщелачивание концентратов проводят в присутствии ПАВ, чаще всего лигносульфонатов (ЛС), которые позволяют избежать пассивации поверхности сульфидных минералов

элементарной серой, а также предотвратить коагуляцию серы. Исходя из практики работы Балхашского цинкового завода (Респ. Казахстан) установлено, что оставшиеся в растворах после выщелачивания лигносульфонаты (или продукты их разложения) осложняют очистку растворов от хлора, железа при

Хазиева Э.Б. – аспирант кафедры металлургии тяжелых цветных металлов (МТЦМ) УрФУ (620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: khazieva05@gmail.com.

Набойченко С.С. – докт. техн. наук, проф., чл.-кор. РАН, президент УрФУ, зав. кафедрой МТЦМ УрФУ. Тел.: (343) 375-48-93. E-mail: svmtatyachenkov@yandex.ru.

Болатбаев К.Н. – докт. техн. наук, профессор кафедры органической химии и химии высокотемпературных соединений СКГУ (150000, Респ. Казахстан, Северо-Казахстанская обл., г. Петропавловск, ул. Университетская, 18). В работе принимал участие **В.А. Свиницкий** – студент этой кафедры СКГУ.

нейтрализации, а также цементационную очистку от меди, кадмия, никеля и кобальта [1, 2].

Считается, что лигносульфонат имеет нерегулярную структуру макромолекулы, в которой фенолпропановые единицы связаны друг с другом простыми эфирными и углерод-углеродными связями [3]. Известен ряд работ, подтверждающих образование комплексных соединений ЛС с металлами [4, 5]. Молекулы ЛС в растворе склонны к агрегированию с формированием мицелл; этот процесс сопровождается изменением свойств растворов [6]. Появление мицелл объясняется снижением свободной энергии системы за счет изоляции гидрофобных групп от растворителя с помощью гидрофильных групп лигносульфоната ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$) [7].

В настоящей работе исследовано влияние лигносульфоната натрия на цементацию меди цинком из модельных сульфатных растворов, полученных после выщелачивания сульфидных цинковых концентратов.

Методика проведения исследований

Опыты по цементации меди проводили с использованием методики вращающегося диска; его изготавливали из цинка марки Ц1, который клеивали в обечайку из полиамида. Предварительно (перед опытами) диски очищали, полировали и обезжиривали. С учетом результатов ранее проведенных исследований [1] был выбран диапазон температур (298–348 К), концентраций (0,1–1,0 г/дм³) лигносульфоната натрия (Котласский ЦБК), pH раствора (3,0–4,5), продолжительности опытов (19–900 с). Средний элементарный состав лигносульфоната, %: С – 53,46; Н – 5,37; ОСН₃ – 12,0; S – 5,02. Скорость вращения диска оставалась неизменной и составляла 550 об/мин. Величину pH регулировали добавлением серной кислоты. Растворы после цементации анализировали на остаточное содержание меди йодометрическим титрованием, а также с помощью спектрофотометра «Specord 250» (Analytic Jena) в диапазоне длин волн от 260 до 400 нм.

Удельную приведенную скорость цементации (W , моль/(см²·с)) рассчитывали по формуле

$$W = (C_{\text{Cu}}^0 - C_{\text{Cu}}^\tau) V / (\tau S), \quad (1)$$

где V – объем раствора, дм³; C_{Cu}^0 , C_{Cu}^τ – соответственно начальная и текущая концентрации меди, моль/дм³; τ – продолжительность опыта, с; S – площадь диска (3,14 см²).

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным данным (рис. 1), в отсутствие лигносульфоната натрия наибольшая скорость цементации меди была достигнута при pH = 3,5 и составила $6,91 \cdot 10^{-8}$ моль/(см²·с). При тех же условиях в присутствии ЛС величина W повышается со снижением pH и достигает максимума при pH = 3 ($W = 6,63 \cdot 10^{-8}$ моль/(см²·с)).

Сравнительный анализ кинетических зависимостей при различных концентрациях лигносульфонатов показал, что в условиях ограниченных их содержаний в растворе (<0,4 г/дм³) и низких pH процессы восстановления меди развиваются более интенсивно и качественно, чем без ЛС (рис. 2). При этом на поверхности диска наряду с металлической медью образовывался осадок оксида меди (I). Дальнейшее увеличение концентрации ЛС в растворах свыше 0,4 г/дм³ существенно ингибировало процесс

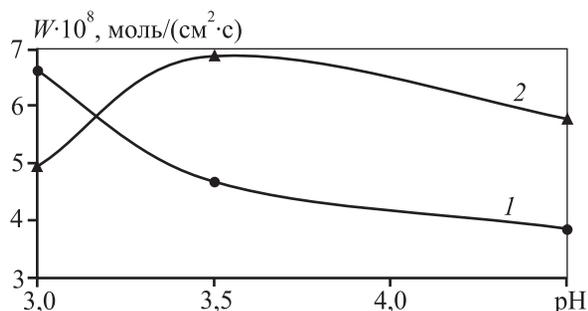


Рис. 1. Влияние pH на скорость цементации меди в присутствии лигносульфоната натрия (1) и без него (2) $T = 298 \text{ К}$, $C_{\text{Cu}}^0 = 0,2 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{ЛС}} = 0,1 \text{ г/дм}^3$

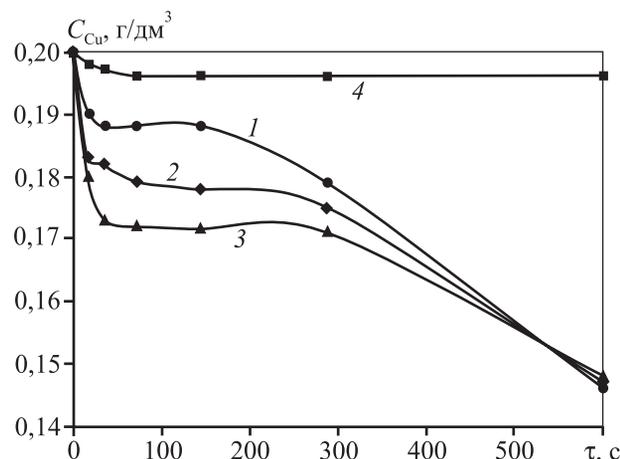


Рис. 2. Кинетика цементации меди из растворов в зависимости от расхода лигносульфоната натрия $T = 298 \text{ К}$, $C_{\text{Cu}}^0 = 0,2 \text{ г/дм}^3$, pH = 3 $C_{\text{ЛС}}$, г/дм³: 0 (1); 0,2 (2); 0,4 (3); 0,8 (4)

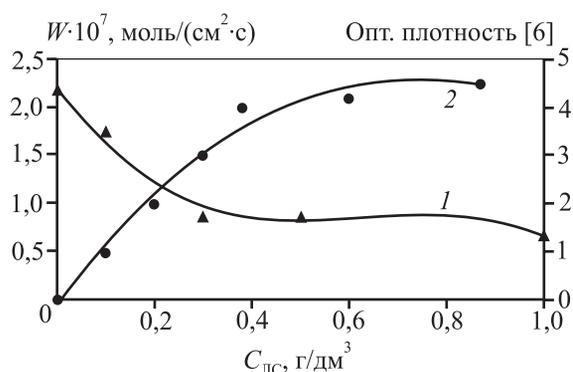


Рис. 3. Изменение скорости цементации меди (1) и оптической плотности (2) [6] растворов лигносульфоната натрия в зависимости от концентрации ЛС $T = 323$ К, $C_{Cu}^0 = 0,5$ г/дм³, рН = 4,5

восстановления. При этом в осадке практически не обнаружены включения оксида меди (I).

Скорость цементации меди при различных содержаниях лигносульфоната натрия и при более высоком значении рН = 4,5 (рис. 3) сначала ($C_{ЛС} \leq 0,3$ г/дм³) резко снижается, а затем, при дальнейшем увеличении концентрации ЛС (до 1,0 г/дм³), почти не изменяется. Заметим, что по данным [6] критическая концентрация мицеллообразования для большинства лигносульфонатов приблизительно равна 0,3 г/дм³.

Вероятно, резкое снижение скорости цементации меди с $2,18 \cdot 10^{-7}$ до $0,9 \cdot 10^{-7}$ моль/(см²·с) (табл. 1) связано с наличием в растворе отдельных групп ЛС, которые более активно подавляют цементацию. При $C_{ЛС} > 0,4$ г/дм³ величина W практически не изменяется — по-видимому, в этой области возможна агрегация молекул лигносульфоната.

По данным [8], в условиях автоклавного выщелачивания адсорбция лигносульфоната на элементной сере растет с увеличением его содержания в растворе только до достижения критической концентрации мицеллообразования. Поэтому остаточная концентрация ЛС в растворе, как правило, не превышает концентрации мицеллообразования.

Скорость и полнота восстановления ионов меди (II) в присутствии лигносульфонатов существенно зависят от температуры. При высоких значениях рН и низких концентрациях ЛС скорость цементации меди при низких температурах существенно отличается в двух представленных в табл. 2 случаях, однако при повышенных температурах ($T \geq 323$ К) скорости процесса становятся сопоставимыми.

При низких значениях рН (3,0) и более высоких концентрациях лигносульфонатов (0,4 г/дм³) при $T = 298$ К скорости цементации сопоставимы: $4,98 \cdot 10^{-8}$ и $4,79 \cdot 10^{-8}$ моль/(см²·с) соответственно без ЛС и в присутствии ЛС, что, вероятно, связано с восстановлением ионов меди (II) лигносульфонатами и последующим образованием труднорастворимого оксида меди (I). Неполное развитие процессов восстановления ионов меди (II) при наличии ЛС и низких температурах позволяет предполагать возможность комплексообразования. Если в отсутствие ЛС скорость восстановления ионов меди при $T = 323$ К значительно увеличивается (с $4,98 \cdot 10^{-8}$ до $1,23 \cdot 10^{-7}$ моль/(см²·с)), то в присутствии ЛС при данной температуре скорость цементации возрастает слабо (с $4,79 \cdot 10^{-8}$ до $5,44 \cdot 10^{-8}$ моль/(см²·с)) за счет высвобождения ионов меди из разрушаемых комплексов. При $T > 338$ К, вероятно, происходит дальнейшее разрушение комплексных соединений, и при $T = 348$ К скорость восстановления ионов меди (II) повышается до $8,11 \cdot 10^{-8}$ моль/(см²·с). Удельная скорость осаждения меди в присутствии лигносульфонатов при сопоставимых температурах ниже, чем в их отсутствие ($1,25 \cdot 10^{-7}$ моль/(см²·с) при $T = 348$ К).

Таблица 1
Влияние концентрации лигносульфоната натрия на скорость цементации меди (рН = 4,5)

$C_{ЛС}$, г/дм ³	$W \cdot 10^7$, моль/(см ² ·с)	Степень подавления цементации, %
0	2,18	0
0,1	1,75	19,7
0,3	0,87	60,0
0,5	0,87	60,0
1,0	0,66	69,7

Таблица 2
Влияние температуры на скорость цементации меди при наличии лигносульфоната натрия и без него ($C_{Cu}^0 = 0,5$ г/дм³, рН = 4,5)

T , К	$W \cdot 10^7$, моль/(см ² ·с)	
	$C_{ЛС} = 0$ г/дм ³	$C_{ЛС} = 0,1$ г/дм ³
298	1,09	0,22
313	1,20	1,07
323	1,74	1,74
333	2,18	1,82

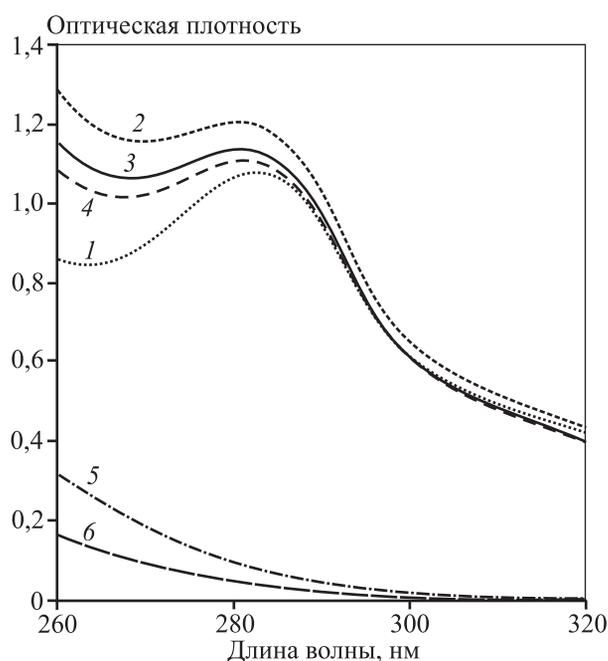


Рис. 4. Спектры растворов лигносульфоната натрия до и после цементации меди ($T = 323 \text{ K}$)

1–4 – в присутствии ЛС ($0,1 \text{ г/дм}^3$); 5–6 – без ЛС
 $C_{\text{Cu}}, \text{ г/дм}^3$: 0 (1); 0,5 (2); 0,4 (3); 0,3 (4); 0,5 (5, 6)
 1, 2, 5 – до цементации; 3, 4, 6 – после
 $\tau = 450 \text{ с}$ (3) и 900 с (4, 6)

Изучение спектров растворов до и после цементации при наличии лигносульфонатов и без них показало, что добавка меди в раствор заметно увеличивает его оптическую плотность, а по мере удаления меди из раствора его оптическая плотность снижается (рис. 4). На спектрах 2–4 (см. рис. 4) наблюдается небольшой сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область — с 282 нм (кр. 1, см. рис. 4) к 280 нм , что характерно для образования комплексных соединений лигносульфоната с ионами меди (II). Подобное явление отмечали при взаимодействии лигносульфоната с ионами железа (II, III) и хрома (III) [3, 9, 10]. Доказано [5], что в водном растворе функциональные группы лигносульфонатов участвуют в донорно-акцепторном взаимодействии с ионами ряда d -металлов, образуя соответствующие комплексы с ионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} за счет сульфогрупп и групп фенольных гидроксильных.

Выводы

1. Подтверждено негативное влияние лигносульфоната натрия на скорость цементации меди цинком

при $\text{pH} = 4,5$. Однако при более низких значениях pH наблюдается увеличение скорости цементации, что может быть связано с образованием оксида меди (I).

2. До достижения критической концентрации мицеллообразования лигносульфоната ($\sim 0,3 \text{ г/дм}^3$) скорость цементации меди пропорционально снижается по мере роста концентрации ЛС (с $1,75 \cdot 10^{-7}$ до $0,87 \cdot 10^{-7}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) при изменении $C_{\text{ЛС}}$ с $0,1$ до $0,3 \text{ г/дм}^3$). Влияние ЛС на скорость данного процесса становится существенно меньше с превышением его содержания отметки $0,3 \text{ г/дм}^3$.

3. При низких значениях pH и значительных температурах (более 338 K) создаются условия для разрушения комплексов меди с лигносульфонатом и степень восстановления ионов меди (II) возрастает, оставаясь при этом меньше, чем в отсутствие лигносульфоната. По-видимому, в реальных условиях цементации меди из сульфатных цинковых растворов целесообразно поддерживать температуру в пределах $338\text{—}348 \text{ K}$.

Литература

1. Пискунов В.М., Резниченко В.В. // Сб. науч. тр. ВНИИцветмет. 2006. С. 56.
2. Садыков С.Б. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
3. Луговицкая Т.Н. Гидрохимическое превращение лигносульфонатов при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов: Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009.
4. Тептерева Г.А., Боголюк Г.Б., Кручкова Е.С. и др. // Эколог. системы и приборы. 2009. № 2. С. 50.
5. Гомолко Л.А., Шульга Н.И., Крутько Н.П. и др. // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тез. докл. 6-й Междунар. науч.-техн. конф. (Гродно, Респ. Беларусь, 1–2 нояб. 2005 г.). Гродно: ГрГУ, 2005. С. 151.
6. Qiu X., Kong Q., Zhou M., Yang D. // J. Phys. Chem. B. 2010. № 114. P. 15857.
7. Rosen Milton J. Surfactants and interfacial phenomena. 3-rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
8. Owusu G., Dreisinger D.B. // Hydrometallurgy. 1996. № 43. P. 207.
9. Тептерева Г.А., Кудашева Ф.Х., Бадикова А.Д. и др. // Хим. пром-сть сегодня. 2010. № 2. С. 44.
10. Sharma S.M., Chilingarian G.V. // Energy Sources. 1986. Vol. 8, № 2–3. P. 153.