

УДК: 669.243.824

DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-15-18

## ПОВЫШЕНИЕ ОТДАЧИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗИСТЫМИ КЕКАМИ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2015 г. **М.В. Васёха, Н.М. Путинцев**

Мурманский государственный технический университет

*Статья поступила в редакцию 29.03.13 г., доработана 17.12.13 г., подписана в печать 26.12.13 г.*

Железистый кек медно-никелевого производства — коагель, или феррогель — под действием пептизаторов переходит в состояние лиозоля и высвобождает при этом соосажденные цветные металлы. Установлен эффективный пептизатор — хлорид железа (III), который можно получать непосредственно из железистого кека при его растворении в соляной кислоте. Определено оптимальное молярное соотношение железа (III) в пептизаторе и железистом кеке. Предложен материальный баланс пептизации с учетом приготовления пептизатора. Показано, что использование пептизатора позволяет в среднем на 60–80 % повысить отдачу кеком цветных металлов при первой репульсации по сравнению с раствором серной кислоты и водой, применяемыми по действующей технологии.

**Ключевые слова:** железистый кек, коагель, извлечение цветных металлов, пептизация, мицеллы.

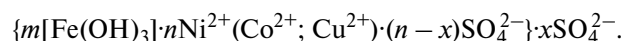
Ferrous cake of copper-nickel production — koagel or ferrogel — transforms into the lyosol state under the effect of flocculants, which is accompanied by the release of coprecipitated nonferrous metals. The effective flocculant — iron (III) chloride — is established, which can be obtained immediately from the ferrous cake upon its dissolution in hydrochloric acid. The optimal molar ratio of iron (III) in the flocculant and ferrous cake is determined. A material balance of peptization allowing for the flocculant preparation is proposed. It is shown that the use of the flocculant makes it possible to increase the extraction of nonferrous metals from the cake by 60–80 % on average during the first repulping compared with the solution of sulfuric acid and water applied according to the acting technology.

**Keywords:** ferrous cake, koagel, extraction of nonferrous metals, peptization, micelles.

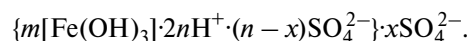
Работы, проводимые в направлении переработки железогидратных отходов, ориентированы на поиск условий, при которых улучшается фильтрация аморфной пульпы. Авторы [1] предлагают получать кристаллические осадки за счет ярозитизации кека в автоклаве в присутствии ионов щелочных металлов. Снижение сопротивления при фильтрации достигается за счет пропускания сернистого газа через анолит, поступающий на железоочистку [2].

В настоящей работе представлен взгляд на железистый кек не просто как на гидроксид железа (III), содержащий соосажденные цветные металлы, а как на коллоидную систему — коагель (феррогель) [3]. Такое рассмотрение позволяет объяснить многие физические и химические процессы, происходящие с аморфной пульпой при ее серно-кислотной репульсации, промывке и обработке веществами-пептизаторами.

По нашему мнению, при гидролитическом осаждении гидроксида железа (III) в железистом кеке образуется аморфная пульпа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и под действием высококонцентрированного никелевого анолита в ней частично формируются мицеллы:



Однако ввиду слабой пептизирующей активности ионов цветных металлов и высокой адсорбционной способности аморфной пульпы [4] мицеллообразование протекает в незначительной степени. При серно-кислотной репульсации кека ионы металлов в ядре мицеллы заменяются ионами водорода:



В результате химического взаимодействия между  $\text{OH}^-$ -группами и ионами  $\text{H}^+$  в мицелле происходит образование воды и, как следствие, ярозитизация

**Васёха М.В.** — канд. техн. наук, доцент кафедры химии Мурманского государственного технического университета (183010, г. Мурманск, ул. Спортивная, 13). Тел.: (8152) 25-87-62. E-mail: Vasyoha@rambler.ru.

**Путинцев Н.М.** — докт. физ.-мат. наук, проф., зав. этой кафедрой. Тел.: (8152) 25-87-62. E-mail: PutintsevNM@mstu.edu.ru.

аморфной структуры — образование гидроксосульфатов железа. Именно поэтому серно-кислотная репульпация позволяет извлекать из железистого кека больше соосажденных цветных металлов, чем просто репульпация с водой, а многократно репульпированный и промытый железистый кек приобретает химическую инертность [5].

Если первичный железистый кек не промывать, то при старении в результате обезвоживания аморфного осадка наблюдается значительное снижение его химической активности за счет частичной трансформации  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в кристаллический гетит  $\alpha\text{-FeOOH}$  и неактивную форму — аморфный гидроксид железа (III) [6—8].

Способность первичного железистого кека к мицеллообразованию свидетельствует о возможности подбора эффективного пептизатора, с помощью которого можно провести разрушение коллоидных агрегатов — так называемое коллоидное растворение, или пептизацию, и тем самым повысить отдачу и возврат цветных металлов.

При пептизации происходит разжижение с ростом химической активности пульпы, которое было отмечено в работах [9, 10] как повышение степени восстановления железа (III) до железа (II) раствором сульфита натрия.

Цель работы состояла в изучении отдачи цветных металлов железистым кеком при пептизации коагеля гидроксида железа (III), подборе эффективного пептизатора и установлении оптимальных количественных соотношений реагентов в исследуемом процессе.

## Методика исследований

Для эксперимента был взят первичный железистый кек, отобранный в цехе электролиза никеля ЦЭН-1 комбината «Североникель» (г. Мончегорск) ОАО «Кольская горно-металлургическая компания».

При выборе пептизатора руководствовались следующими требованиями:

- пептизатор не должен загрязнять пульпу и фильтрат;
- для создания сил отталкивания между мицеллами при наименьших затратах пептизатора в его состав должны входить ионы с максимально высоким зарядом (аналогия с правилом Шульце—Гарди при коагуляции);
- возможность приготовления пептизатора из дешевых подручных материалов.

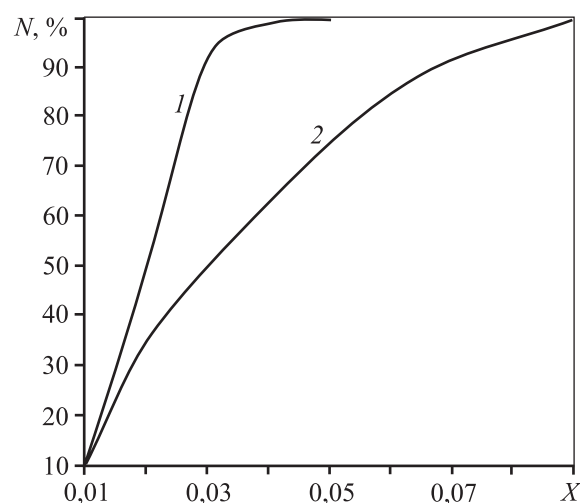
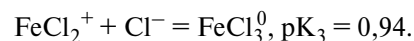
Перечисленным условиям соответствовали пептизаторы на основе сульфата железа (III) и хлорида железа (III).

## Результаты и их обсуждение

Эффективность действия пептизатора было решено оценивать по полноте протекания реакции взаимодействия железистого кека, обработанного пептизатором, с раствором сульфита натрия при  $\text{pH} = 3,0$  [11].

В качестве функции отклика на полноту пептизации была выбрана степень восстановления  $\text{Fe}(\text{III})$  до  $\text{Fe}(\text{II})$  в железистом кеке одномолярным раствором сульфита натрия при  $\text{pH} = 3,0$ . Пептизатор вводился в пульпу в виде 0,5 М растворов.

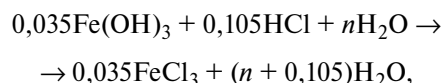
Как следует из рисунка, более активным пептизатором является хлорид железа (III). Особая роль хлорид-ионов в процессе пептизации не до конца понятна. Предполагаем, что ключевое значение играет их малый размер по сравнению с размером сульфат-ионов, благодаря чему ионы  $\text{Cl}^-$  легче проникают в плотный слой мицеллы. Также нельзя исключать влияния комплексообразования, которое характеризуется следующими равновесиями [9]:



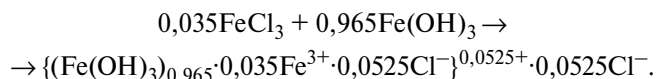
Зависимость степени восстановления ( $N$ ) железа (III) от молярной доли ( $X$ ) пептизатора

1 — при использовании хлорида железа (III); 2 — сульфата железа (III)

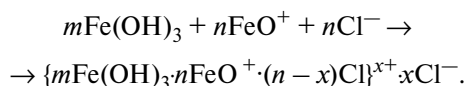
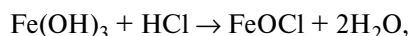
Раствор хлорида железа (III) может быть получен непосредственно из железистого кека путем растворения последнего в стехиометрическом количестве 38 %-ной соляной кислоты. Процесс приготовления хлорида железа (III), используемого на 1 моль  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в железистом кеке, можно описать уравнением



и далее балансовое уравнение пептизации выглядит как



Целесообразно оценить пептизирующее действие соляной кислоты:



Как видно из вышеприведенных уравнений реакций, соляная кислота, введенная в кек с хлоридом железа (III), также выполняет роль пептизатора, поэтому на эффективность процесса пептизации может повлиять лишь недостаток  $\text{HCl}$ .

Материальный баланс пептизации в расчете на 1000 кг  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  во взятом железистом кеке представлен в табл. 1.

Эффективность использования хлорида железа в качестве пептизатора наглядно проявляется в следующем эксперименте. Железистый кек усредняли и брали три навески по 50 г. К первой — добавляли воду, ко второй — приливали 0,1 М раствор серной кислоты, а к третьей — предварительно примешивали пептизатор  $\text{FeCl}_3$  (0,035 мол.%), а затем добавляли воду. Объем пульпы в каждом случае составлял 250 мл. Колбы помещали во встряхиватель на 1 ч. Затем отделяли фильтрат и анализировали его состав (табл. 2).

Результаты эксперимента дают основание утверждать, что введение пептизатора повышает извлечение ионов цветных металлов в раствор, по сравнению водой и раствором серной кислоты, применяемыми по действующей технологии, соответственно в среднем на 80 и 60 %.

Таблица 1  
Материальный баланс  
приготовления  $\text{FeCl}_3$  и пептизации  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Приход		
Вещество	Масса, кг	%
Железистый кек	2159,0	97,0
В том числе:		
$\text{Ni}^{2+}$ ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ )	198	8,9
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ :		
на приготовление пептизатора	24,5	1,1
на пептизацию	974,9	43,8
$\text{H}_2\text{O}$	961,5	43,2
Раствор соляной кислоты 38 %-ной	63,9	3,0
В том числе:		
$\text{HCl}$	24,3	1,2
$\text{H}_2\text{O}$	39,6	1,8
<b>Итого</b>	<b>2222,9</b>	<b>100,0</b>
Расход		
Вещество	Масса, кг	%
Лиозоль железистого кека	1209,3	54,4
В том числе:		
$\text{Ni}^{2+}$ ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ )	197,0	8,9
$\text{FeCl}_3$	36,0	1,6
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	976,3	43,9
$\text{H}_2\text{O}$	1013,6	45,6
В том числе:		
по реакции	12,0	0,5
оставшаяся в растворе	1001,6	45,1
<b>Итого</b>	<b>2222,9</b>	<b>100,0</b>

Таблица 2  
Состав фильтрата

Опыт	$C(\text{Ni})$ , $10^{-3}$ моль/л	$C(\text{Cu})$ , $10^{-4}$ моль/л	$C(\text{Co})$ , $10^{-5}$ моль/л
С водой	1,887	1,997	2,774
С серной кислотой	2,213	2,382	3,044
С пептизатором $\text{FeCl}_3$	3,401	3,626	4,687

## Заключение

Рассмотрение первичного железистого кека коллоидно-химической системы позволило определить направление интенсификации железоочистки производственных никелевых растворов за счет использования процесса пептизации для повышения отда-

чи цветных металлов железистым кеком и подобрать эффективный пептизатор — хлорид железа (III).

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований  
(проект № 12-08-31411 мол\_а).*

## Литература

1. А.с. 2320736 (РФ). Способ очистки гидролитических железистых кеков от никеля / Н.Ф. Иванова, Я.М. Шнерсон, П.М. Салтыков и др. 2006.
2. Исследование влияния сернистого газа на процесс железоочистки растворов цеха электролиза никеля: Отчет по НИР. Тема № 7114. Мончегорск: Комбинат «Североникель», 1984.
3. He Q.H., Leppard G.G., Paige C.R., Snodgrass W.J. // Water Res. 1996. Vol. 30, № 6. P. 1345.
4. Верещагина Л.А. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48, № 1. С. 135.
5. Заварзина М.А. // Строит. материалы. 1999. № 1. С. 48.
6. Горичев И.Г., Кутепов А.М., Горичев А.И. и др. Кинетика и механизм растворения оксидов и гидроксидов железа в кислых средах. М.: Изд-во РУДН, 1999.
7. Печенюк С.И. // Журн. неорганич. химии. 2000. Т. 45, № 9. С. 1462.
8. Печенюк С.И. // Там же. 1985. Т. 30, № 2. С. 311.
9. Мотов Д.Л., Васёха М.В. // Цв. металлы. 2004. № 7. С. 22.
10. Васёха М.В., Мотов Д.Л. Сульфитная технология железогидратных соединений. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2013.
11. Feitknecht W., Schindler P. // Pure Appl. Chem. 1963. № 6. P. 130.

УДК: 620.19

DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-18-21

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ В ГИДРАЗИНЕ

© 2015 г. **В.П. Артамонов, В.В. Артамонов, П.О. Быков,  
Е.В. Жидкова, Ж.Б. Елюбаев**

Павлодарский государственный университет (ПГУ) им. С. Торайгырова, Респ. Казахстан  
СУ «Леноргэнергогаз», г. Санкт-Петербург

*Статья поступила в редакцию 02.06.13 г., доработана 08.08.13 г., подписана в печать 02.09.13 г.*

Рассмотрен процесс травления меди гидразином. Показано, что информативным параметром окончания процесса травления является прекращение выделения азота. Преимущество использования гидразина по сравнению с кислотами заключается в упрощении конструкции травильных ванн.

**Ключевые слова:** медная окалина, гидразин, азот, ванна, футеровка, объемный метод, травление.

Etching of copper with hydrazine is considered. It is shown that the informative parameter of the etching end is stopping the liberation of nitrogen. The advantage of using hydrazine compared with acids is to facilitate the design of pickle baths.

**Keywords:** copper slag, hydrazine, nitrogen, bath, lining, volumetric method, etching.

*Артамонов В.П. — канд. хим. наук, профессор кафедры металлургии ПГУ  
(140008, Респ. Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова, 64). E-mail: 273\_art@mail.ru.*

*Артамонов В.В. — канд. техн. наук, специалист отдела неразрушающего контроля СУ «Леноргэнергогаз»  
(196247, г. Санкт-Петербург, ул. Краснопутловская, 70). E-mail: vaart1@mail.ru.*

*Быков П.О. — канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии ПГУ. E-mail: Bykov\_petr@mail.ru.*

*Жидкова Е.В. — магистр, препод. кафедры химии ПГУ. E-mail: eva\_zh@mail.ru.*

*Елюбаев Ж.Б. — студент ПГУ.*