

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

ЛЕКЦИЯ

СОСТАВИТЬ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИИ В ТЕТРАДИ!!!
Фото загрузить в личный кабинет студента одним файлом.

ТЕМА 3. ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ЦЕМЕНТАЦИЕЙ

3.1 Сущность процесса цементации

Цементацией называют процессы вытеснения металлов из растворов, основанные на электрохимической реакции между металлом-цементатором и ионом вытесняемого металла.

Цементацию широко используют в гидрометаллургии цветных и редких металлов преимущественно для:

- 1) очистки раствора, содержащего основной металл, от примесей, например, растворов сульфата цинка (цинкового электролита) от примесей меди, кадмия, таллия цементацией на цинке;
- 2) выделения основного металла из раствора, например, извлечения меди цементацией на железе, золота — на цинке, индия - на цинке или алюминии и др.

Цементация — электрохимический процесс, который часто называют внутренним электролизом. Термодинамическая возможность протекания цементации определяется соотношением величин электродных потенциалов. Вытесняющий металл должен обладать более отрицательным электродным потенциалом, чем вытесняемый.

При погружении металла-цементатора в раствор, содержащий ионы вытесняемого металла, начинается электрохимическое взаимодействие, в результате которого на поверхности цементирующего металла образуются участки, покрытые вытесняемым металлом (катодные участки). Одновременно возникают анодные участки, где протекает обратный процесс — *ионизация атомов вытесняющего металла*.

Катодные участки будут преимущественно возникать в тех местах (точках) поверхности, где расположены атомы с более высоким электродным потенциалом. Поскольку катодные и анодные участки соединены, электроны с анодных участков перетекают к катодным, где происходит разряд ионов вытесняемого металла. Внутренней цепью такого короткозамкнутого элемента служи т электролит, омическое сопротивление которого зависит от концентрации ионов в растворе.

Процесс цементации состоит из тех же последовательных стадий, что и процесс электролиза:

- 1) доставки ионов к катодной поверхности (и отвода ионов от анодной поверхности) через диффузионный и двойной слой;

2) электрохимического превращения (т. е. разряда ионов на катодных участках, ионизации - на анодных участках);

3) электрокристаллизации (роста существующих или образования новых кристаллов на поверхности катода).

С ростом температуры не во всех случаях улучшаются показатели цементации. Так, при увеличении температуры ускоряется цементация меди на цинке, но замедляется осаждение кадмия. При повышенных температурах кадмий растворяется в слабокислом растворе вследствие низкого перенапряжения водорода на катодных участках, а также из-за окисления металла кислородом, содержащимся в растворе.

Растворение осаждённого металла (кадмия, никеля) часто наблюдается в конце процесса цементации (когда поверхность открытых анодных участков резко уменьшается) и при длительной выдержке осаждённого металла в контакте с раствором. Меньше подвержены окислению и растворению более грубозернистые осадки. Агрегации частиц осадка способствует присутствие в растворе поверхностно-активных веществ (например, клея).

Скорость цементации зависит от величины удельной поверхности и активности цементирующего металла. Например, цинковая пыль, полученная конденсацией паров цинка, активнее пыли, полученной распылением жидкого цинка струёй сжатого воздуха.

Кроме основных реакций в процессе цементации при определённых условиях наблюдается выделение водорода (разряд ионов водорода) и восстановление растворённого кислорода на катодных участках. Эти побочные процессы ведут к дополнительным затратам цементирующего металла и обратному растворению осаждённого металла.

Выделение водорода ведёт к увеличению расхода металла — цементатора. Высокое перенапряжение водорода на цинке благоприятно для использования этого металла в качестве цементатора. С увеличением концентрации водородных ионов потенциал водорода смещается в положительную сторону. Поэтому выделение водорода происходит интенсивней в более кислых средах.

Кислород обладает высоким электроположительным потенциалом. Поскольку растворимость кислорода в водных растворах малая, потенциал разряда кислорода смещается в электроотрицательную сторону. Это лимитирует восстановление кислорода на катоде. Однако при цементации золота из цианистых растворов присутствие кислорода существенно снижает выход золота вследствие протекания обратного растворения. Поэтому предварительно удаляют кислород вакуумированием раствора.

3.2 Аппаратура для проведения цементации

В гидрометаллургии цветных и редких металлов наиболее распространены процессы цементации на порошкообразных металлах-цементаторах (цинковой пыли, порошках железа или никеля). В некоторых

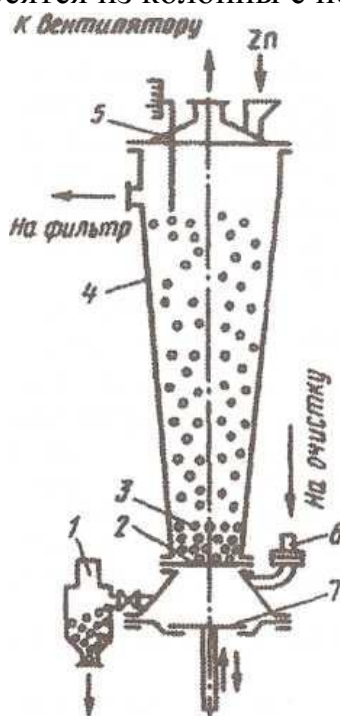
случаях цементацию ведут на *цинковых или алюминиевых листах* (например индия — на алюминии).

Цементацию на порошках металлов часто проводят в каскаде аппаратов с мешалками. Раствор и дозированное количество цементатора непрерывно поступают в первый аппарат, пульпа последовательно проходит аппараты каскада.

В последние годы получили распространение аппараты для цементации с *кипящим слоем цементатора* и *пульсационные колонны*.

Кипящий слой цементатора создаётся восходящим потоком раствора, поступающего в нижнюю часть аппарата. Большая поверхность цементатора, высокие скорости перемешивания твёрдых частиц, непрерывное обновление твёрдой фазы благоприятствуют интенсификации процесса и снижению расхода цементатора.

Высокоэффективны пульсационные аппараты (рис. 4.1). Раствор, подлежащий очистке, подают в нижнюю часть колонны, он проходит через слой гранул цементатора (цинк) и выходит из верхней части колонны. С помощью диафрагмы раствору и слою гранул сообщают колебательные движения, что увеличивает скорость движения их относительно друг друга и способствует снятию цементированного металла с поверхности гранул. Продукты цементации выносятся из колонны с потоком раствора.



1 - сборник мелкого материала; 2 - решётка; 3 - слой гранул цинка; 4 - корпус; 5 - указатель уровня границы раствора; 6 - клапан; 7 — диаграмма пульсатора

Рис. 3.1 - Схема цементационной колонны с пульсациями

3.3 Цементация на амальгамах

Амальгамы - сплавы металлов с ртутью. Растворимость некоторых металлов в ртути весьма значительна, однако большинство металлов в ней малорастворимы.

В гидрометаллургии используют выделение металлов электролизом на ртутном катоде и цементацию металлов из растворов на амальгамах. Большей частью для цементации применяют цинковую амальгаму, в некоторых случаях - натриевую.

Преимущества использования амальгам:

1. На ртути и амальгамах высокое перенапряжение выделения водорода. Поэтому на амальгамах возможна цементация металлов, которым при отсутствии ртути мешало бы выделение водорода.

2. Потенциалы выделения ряда металлов на ртути сдвинуты в электроотрицательную сторону по сравнению с потенциалами их выделения на катоде из того же металла. Это позволяет избирательно цементировать некоторые металлы в присутствии других, в обычных условиях, имеющих более электроположительные электродные потенциалы.

3. Перемешивание амальгамы позволяет постоянно обновлять её поверхность, тогда как при цементации на твёрдом металле поверхность цементирующего металла уменьшается по мере осаждения цементируемого металла.

Можно подразделить металлы на три группы:

1. Щелочные и щёлочноземельные металлы, которые характеризуются высоким сродством к ртути и поэтому в амальгаме значительно менее реакционноспособны, чем чистые металлы.

2. Металлы, растворяющиеся в ртути, но не образующие с ней соединений или образующие малопрочные соединения (Zn, Cd, In, Tl, Bi). Нормальные потенциалы этих металлов мало отличаются от потенциала амальгамы данного металла.

3. Металлы, не обладающие сродством к ртути и малорастворимые в ней (Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn). Потенциалы полуволны амальгам этих металлов сдвинуты в электроотрицательную сторону относительно их нормальных потенциалов.

Кобальт, никель и железо нельзя выделить на амальгаме цинка, тогда как таллий, кадмий и индий цементируются на ней. Высокая плотность ртути делает возможным концентрирование больших количеств металла (например, таллия, индия) в небольшом объёме амальгамы. Металлы извлекают из амальгамы либо обработкой растворами кислот и щелочей, либо анодным растворением при определённом потенциале.

Цементацию на амальгаме цинка используют для извлечения из растворов таллия, индия, кадмия. Восстановление ионов самария и европия амальгамой натрия применяют для отделения этих элементов от других лантаноидов.

Цементацию на амальгамах обычно проводят в реакторах с мешалками, в которых раствор контактирует с амальгамой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

Оформить лабораторную работу в тетради. Записать расчет реагентов.

Фото загрузить в личный кабинет студента одним файлом.

Выщелачивание цинкового огарка и очистка полученного продуктивного раствора

5.1 Цель работы

В лабораторных условиях провести процесс выщелачивания обожженного цинкового концентрата. Очистить полученный продуктивный раствор от примесей. При необходимости установить влияние различных факторов на продолжительность процесса и полноту очистки.

5.2 Перечень необходимого оборудования, приспособлений и материалов для выполнения работы

Навеска цинкового огарка; цинковая пыль; пиролюзит; индикаторная бумага; беззольные фильтры; термостойкий стакан; колбы; воронки; лабораторная магнитная мешалка; спиртовка; лабораторные весы.

5.3 Теоретические основы

Основным сырьем для промышленного производства цинка являются цинковые концентраты, полученные при обогащении полиметаллических руд из которых цинк извлекается гидрометаллургическим способом. Перед переработкой данным способом концентрат подвергается окислительному обжигу в печах кипящего слоя при температуре 950–1050 °С. Полученный огарок, и уловленная пыль поступают на выщелачивание.

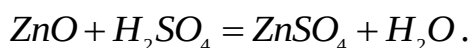
Сущность выщелачивания заключается в переводе ценного компонента, т.е. цинка в растворимую форму, а примесей с помощью различных реагентов и условий процесса в нерастворимую.

В промышленных условиях для более полного перевода цинка в растворимую форму и извлечения других ценных металлов применяют два вида выщелачивания – нейтральное и кислое.

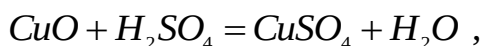
Сначала обожженный концентрат подвергают нейтральному выщелачиванию, при котором протекают следующие процессы.

Растворение в воде сульфата цинка.

Растворение части ZnO в результате его взаимодействия с серной кислотой:



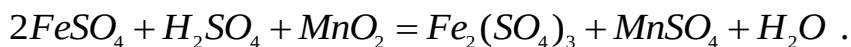
Взаимодействие CuO и H₂SO₄ с образованием растворимого сульфата меди:



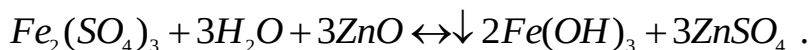
некоторая часть CuSO₄ подвергается гидролизу с образованием Cu₂(OH)₂SO₄.

PbO и CaO, взаимодействуя с H₂SO₄, образуют малорастворимые сульфаты.

Закись железа взаимодействует с серной кислотой, образуя FeSO₄, который затем окисляется двуокисью марганца MnO₂ до трехвалентной формы:



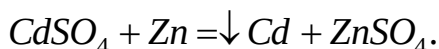
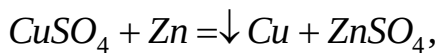
При малой концентрации серной кислоты сернокислая соль окиси железа гидролизуется и при избытке окиси цинка железо выпадает в осадок.



Взаимодействие окислов мышьяка, сурьмы, индия, галлия, таллия, германия и H₂SO₄ с образованием сульфатов этих металлов. Последние подвергаются гидролизу и выпадают в осадок в виде гидратов или основных солей.

После отделения твердого остатка раствор поступает на очистку от меди, кадмия и кобальта, если последний присутствует в исходном материале. На практике применяют два метода очистки от указанных примесей: отдельную и совместную.

При отдельной очистке с помощью цинковой пыли выделяют из раствора медь и кадмий. При этом протекают следующие реакции цементации:



Очистку от меди и кадмия ведут при температуре 50–60 °С при интенсивном перемешивании.

Кислому выщелачиванию подвергается твердый остаток после нейтрального выщелачивания. При этом происходит процесс дальнейшего растворения окиси цинка более крепким раствором серной кислоты (отработанным электролитом) и окисление FeSO₄ до Fe(SO₄)₃ двуокисью марганца.

После очистки получается чистый раствор сернокислого цинка с pH=5÷5,2.

5.4 Порядок проведения работы

Для работы берется навеска цинкового огарка (или две по заданию преподавателя) в количестве 10–20 г. Навеска помещается в термостойкий стакан емкостью 500 мл, в который предварительно заливается 5 %-ный раствор серной кислоты (объем определяется расчетом).

Выщелачивание проводится при подогреве раствора до 50 – 60 °С и интенсивном перемешивании с помощью мешалки. Продолжительность выщелачивания задается преподавателем (15–30 мин.). После 8–10 мин. выщелачивания в пульпу добавляется расчетное количество пиролюзита MnO₂, не прекращая перемешивания.

По окончании времени выщелачивания содержимое стакана фильтруется с двукратной промывкой осадка (по 10–20 мл). Осадок вместе с фильтром помещается в сушильный шкаф, и после просушки взвешивается.

Полученный фильтрат вновь нагревается до температуры 50 – 60 °С после чего производится его очистка от меди и кадмия посредством добавления в него цинковой пыли при медленном перемешивании (пыль загружают в стакан в 2–3 приема). Процесс очистки ведется в течении 10 мин., затем содержимое стакана фильтруется.

Измеряется объем отфильтрованного раствора и определяется содержание в нем цинка.

Сравнив вес высушенного осадка и теоретически рассчитанного, и определив кислотность раствора после выщелачивания, делают вывод о полноте выщелачивания.

5.5 Необходимые расчеты

Имеем обожженный концентрат, содержащий 54,6 % цинка, следующего рационального состава:

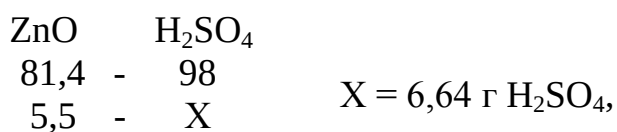
Таблица 5.1 – Состав цинкового огарка

	ZnO	ZnS	ZnSO ₄	ZnO·Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	CdO	Fe ₂ O ₃	FeSO ₄
100 г	55	1,5	10,5	10	3	3	0,5	10	1,5

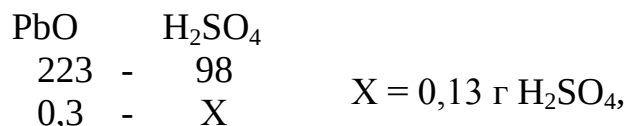
Для выщелачивания используют 5 %-ный раствор серной кислоты. Определяется количество кислоты, необходимое для выщелачивания 10 г концентрата.

При выщелачивании серная кислота расходуется на реакции с окислами цинка, свинца, меди и кадмия. Присутствующие в обожженном концентрате сульфаты цинка и железа растворяются непосредственно в воде без затрат серной кислоты.

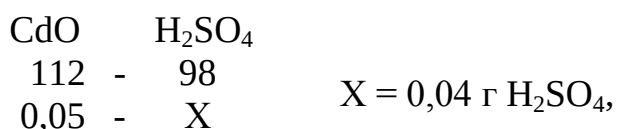
На реакции потребуется следующее количество кислоты: с окисью цинка



с окисью свинца



с окисью кадмия



с окисью	80	-	98	$X = 0,37 \text{ г H}_2\text{SO}_4.$	меди
	0,3	-	X		

Всего серной кислоты необходимо:

$6,64 + 0,13 + 0,04 + 0,37 = 7,18 \text{ г.}$

В мл это составит:

100 мл 5 %-ного раствора содержат 5 г H_2SO_4 ,

X мл 5 %-ного раствора содержат 7,18 г H_2SO_4 ,

$X = 143,6 \text{ мл 5 \%-ного раствора H}_2\text{SO}_4.$

В отвальный кек перейдет сульфида цинка (ZnS) – 0,15 г, феррита цинка (ZnO·Fe₂O₃) – 1,0 г, окиси железа (Fe₂O₃) – 1,0 г.

Кроме того, в отвальный кек перейдет сульфат свинца, образовавшийся при выщелачивании из окиси свинца в количестве:

$$\begin{array}{rcl} \text{PbO} & & \text{PbSO}_4 \\ 223 & - & 303 \\ 0,3 & - & X \end{array} \quad X = 0,41 \text{ г PbSO}_4.$$

Вес кека (теоретический) составит:

$$0,15 + 1,0 + 1,0 + 0,41 = 2,56 \text{ г.}$$

Из расчета по стехиометрическим соотношениям получается, что в сульфиде и феррите цинка суммарно содержится 0,37 г цинка.

$$\begin{array}{rcl} \text{ZnS} & \text{H}_2\text{SO}_4 & \\ 97,4 & 65,4 & \\ - & & \\ 0,15 & X & \end{array} \quad X = 0,1 \text{ г Zn,}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 & \text{Zn} & \\ 241 & - & 65,4 \\ 1,0 & - & X \end{array} \quad X = 0,27 \text{ г Zn.}$$

Содержание нерастворимого цинка в кеке будет,

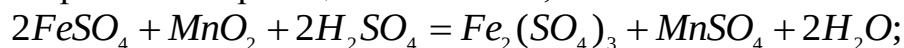
$$\frac{0,37}{2,56} \cdot 100 = 14,5 \text{ \%}.$$

В обожженном концентрате было 5,46 г цинка, в раствор перешло,
5,46 - 0,37 = 5,09 г.

Извлечение цинка из концентрата в раствор составит,

$$\frac{5,09}{5,46} \cdot 100 = 93,2 \text{ \%}.$$

Количество пиролюзита, необходимое для окисления железа, определяется из расчета по реакции окисления,



$$\begin{array}{rcl} 2\text{FeSO}_4 & \text{MnO}_2 & \\ 304 & - & 87 \\ 0,15 & - & X \end{array} \quad X = 0,043 \text{ г MnO}_2.$$

Количество цинковой пыли находим исходя из практических данных. Оно должно быть втрое больше суммарного количества меди и кадмия в растворе:

$$\text{Cu} + \text{Cd} = 0,266 \text{ г}, 0,266 \cdot 3 = 0,798 \text{ г цинковой пыли.}$$