

S. Baimakhanova, A.O. Baikonurova, G.A. Ussoltseva, S.S. Konyratbekova

Kazakh National Research Technical University after K.I. Satpaev, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: baymahanova@mail.ru; nota-vesna@yandex.kz.

STUDY OF KINETICS OF SULFURIC ACID LEACHING OF OXIDIZED NICKEL-CONTAINING ORE OF THE KEMPIRSAI DEPOSIT

Abstract. The purpose of the performed scientific work is to reveal the kinetic regularities of leaching of the oxidized nickel-containing ore of the Kempirsai deposit by solutions of sulfuric acid and the influence of various factors on the extraction of elements of the iron triad. As a result of the work it was found that the process of leaching of nickel-bearing ore in the initial stages passes in the kinetic region (iron) - activation energy 52 kJ / mol, leaching of nickel and cobalt limits internal diffusion. The calculated values of activation energies amounted to 21.5 kJ / mol for nickel, and 14.5 kJ / mol for cobalt. It is shown that the speed of the process of leaching metals from ore raw materials will be determined, first of all, by the rate of internal diffusion with negligible influence of kinetic factors. When studying the influence of individual technological factors, it was found that the process of leaching is influenced by the mixing speed, the size of the grinding, the temperature, the concentration of sulfuric acid, and the preliminary preparation of the ore material.

The field of application of the results is hydrometallurgical processing of nickel-containing ores and materials.

Keywords: nickel-containing ore, leaching, solvent, kinetics, leaching rate, activation energy, reaction rate constant.

УДК 669.334.22

С. Баймаханова, Ә.Ө. Байқоңырова, Г.А. Усольцева, С.С. Қоныратбекова

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

КЕМПІРСАЙ КЕН ОРЫНЫНЫҢ ТОТЫҚҚАН НИКЕЛЬҚҰРАМДЫ КЕНДЕРІН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ ШАЙМАЛАУ КИНЕТИКАСЫН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Орындалған ғылыми жұмыстың мақсаты – Кемпірсай кен орынының тотыққан никель-құрамды кенін күкіртқышқылды ерітіндімен шаймалаудың кинетикалық заңдылықтарын айқындау және темір үштігі элементтерін бөліп алуға әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу. Жұмысты орындау нәтижесінде никельқұрамды кеннің шаймалау процесі бастапқы сатыларда кинетикалық аймақта өтетіні анықталды (темір), оның активтілік энергиясы – 52 кДж/моль, никель мен кобальттың шаймалануы ішкі диффузиямен шектеледі. Активтілік энергиясының есептелген мәндері келесідей шамада болды: никель үшін 21,5 кДж/моль, ал кобальт үшін – 14,5 кДж/моль. Сыртқы диффузиялық факторлардың әсерін болдырмаған жағдайда, кенді шикізаттан металдарды шаймалау процесінің жылдамдығы ең алдымен кинетикалық факторлардың әсерімен ішкі диффузияның жылдамдығымен анықталатыны көрсетілді. Жекелеген технологиялық факторлардың әсерін зерттеу кезінде, шаймалау процесіне араластыру жылдамдығының, ұнтақтау ірілігінің, температураның, күкіртқышқылды концентрациясының және кенді материалды алдын ала дайындаудың әсері болатыны белгіленді.

Алынған нәтижелердің қолданылу аймақтары – никельқұрамды кендер мен материалдарды гидрометаллургиялық өңдеу бағыты.

Тірек сөздер: никельқұрамды кен, шаймалау, еріткіш, кинетика, шаймалау жылдамдығы, активтілік энергиясы, реакция жылдамдығының константасы.

Кіріспе. Менделеев кестесінде қатар жайғасқан және сегізінші топқа кіретін никель, кобальт және темірдің «темір үштігін» құрайтыны белгілі. Тотыққан никель кендері, көбінесе, байытуға түспейді, өйткені никель мен кобальттың мөлшері төмен. Барлық кендерде темір бар, оның мөлшері өңделетін кеннің типіне сәйкес кең шектерде өзгереді. Қасиеттердің мұндай ұштасуы металлургиялық өңдеу талаптарын бірқатар күрделендіреді.

Никель-кобальтты шикізатты өңдеу пиро- және гидрометаллургиялық процестермен орындала алады. Энергия сақтау технологияларын дамыту мақсатында, қазіргі кезде никель-кобальтқұрамды шикізатты гидрометаллургиялық әдістермен өңдеу басымдылық танытуда [1].

Тотыққан никельді кендерді өңдеудің гидрометаллургиялық әдісі никель мен кобальтты жеке дара тауарлы өнім ретінде бөліп алуға мүмкіндік береді. Гидрометаллургиялық әдістерге ерекше көңіл аудару ауа бассейнінің атмосферасының ластануын төмендету, технологиялық операцияларды механикаландыру және автоматтандыру, еңбек жағдайын жақсарту және процестің энергиялық шығынының төмендету мүмкіндіктермен байланысты.

Тотыққан никель кендерін өңдеудің негізгі әдістері:

- алдын ала тотықсыздандырылған кенді аммиакты-карбонатты шаймалау;
- жоғары температуралы күкіртқышқылды автоклавты шаймалау [2].

Аммиакты-карбонатты шаймалау технологиясы Австралияның (Таунсвилл), Бразилияның (Токантис), Филиппиннің (Суригао), Кубаның: Никаро және Пунта Горда никель өндіруші зауыттарында енгізілген. Бұл әдістің кемшілігі – басқа өнеркәсіптік технологиялармен салыстырғанда никельдің (68-70 %) және кобальттың (~20 %) бөліну дәрежесінің төмендігі.

Жоғары температуралы күкірт қышқылды автоклавты шаймалау технологиясы алғаш рет Моа зауытында (Куба) 1959 ж., магний оксидінің төменгі мөлшері (0,7-1,5 %) болатын тотыққан никель кендерін өңдеу үшін енгізілді. Никельмен және кобальтпен бірізгі ерітіндіге магнийдің өтуі, күкірт қышқылының эквиваленттік шығынын талап етеді. Бұл әдіс ерітіндіге никель мен кобальттың жоғары дәрежеде (~95 %) бөлінуін және температураның ~250 °С кезінде темір мен алюминийдің терең гидролиттік шөгуін қамтамасыз етеді. Күкірт қышқылының шығыны сульфидтік концентраттың өзіндік құнынан орташа ~38 % құрайды. Осы себепті Моа зауытының оң дәрежелі тәжірибелік жұмысы магний оксидінің мөлшері жоғарғы кенді өңдеу үшін тәжірибелік қолданыс таппады. Одан өзге, автоклавты шаймалау – қымбат процесс және оны кең көлемді өндірісте қолдану көп жағдайда тиімсіз болып жатады [3].

Сондықтан осы орындалған зерттеу никельқұрамды кенді агитациялық шаймалаудың кинетикалық заңдылықтарын айқындауға бағытталған және алынған нәтижелер кинетикалық факторларды анықтауға және, сонымен қатар, шаймалау процесін қарқындалтуға және кенді материалды шаймалау процесіне алдын ала дайындауды оңтайландыруға мүмкіндік береді. Ендеше, орындалған жұмыстың міндеті – Кемпірсай кен орынының никельқұрамды кенін күкірт қышқылында шаймалау кинетикасын айқындау өзекті және маңызды мәселе болып табылады.

Зерттеу объектісі және орындау әдістемесі. Орындалған зерттеу жұмыстары Кемпірсай никельді массиві кен орынының тотыққан никельді кенімен жүргізілді және ол талап етілген мөлшерге дейін ұсақталды.

Рентгенқұрылымды талдаудың нәтижелері кен құрамында смектит, серпентин, кристобалит, магнетит, гематит, гетит, кварц минералдарының болатынын көрсетті. Кендегі мақсатты металдардың мөлшері, %: темір – 18,2; никель – 0,98; кобальт – 0,09. Мұндай кенді өңдеудің күрделілігі олардың құрамында тотыққан минералдармен қатар, сульфидті минералдардың болуымен, темір үштігі минералдарының өте жақын қауышпалылығымен және металл-қоспа-лардың болуымен байланысты болады [4, 5].

Кенді материалдарды шаймалауға алдын ала дайындау операциялары ұнтақтау мен сұрыптаудан тұрды. Кенді алдын ала 0,74 мм дейінгі ірілікте ұнтақтадық. Шаймалау бойынша әрбір тәжірибе үшін массасы 30 г орташаландырылған сынама алынды, алынған сынамалар берілген концентрациядағы күкірт қышқылы ерітіндісімен шаймаланды, фазалардың қатынасы, шаймалау температурасы және орындау ұзақтығы алдын ала белгіленді. Әдебиеттер көздерінен алынатын мәліметтерге сүйенсек [6], тотыққан никельқұрамды кендерді төменгі концентрациялы

қышқылдармен шаймалау тиімділігі айтарлықтай жоғары емес, ал оны экономикалық тұрғыдан тиімді ету үшін, шаймалау кезіндегі сулы және қатты фазалардың қатынасын 4:1-10:1 шекте ұстау ұсынылады [7].

Орындалған жұмыста ерітінділердегі күкірт қышқылының концентрациясы 100-ден 250 г/л дейін ұсталды. Шаймалау процесі фазалардың С:Қ = 10:1 қатынасы кезінде жүргізілді.

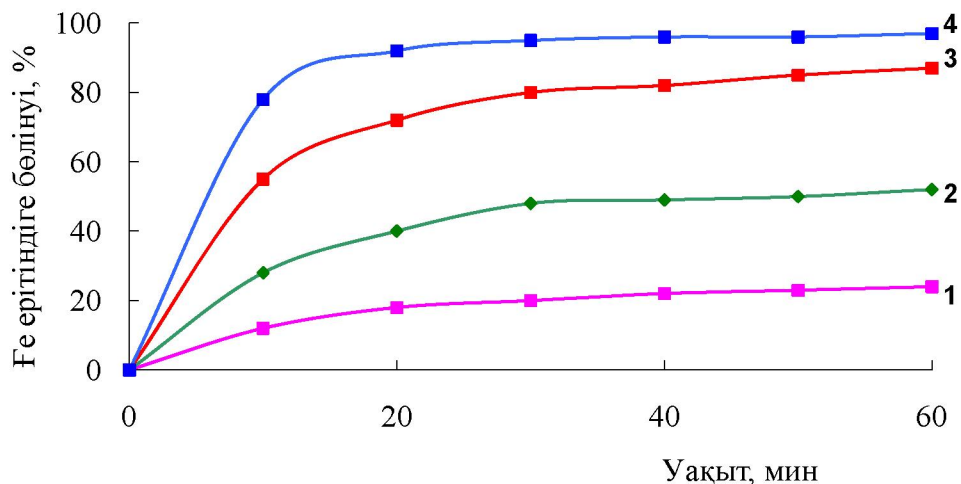
Кемпірсай кен орынының тотыққан кенін шаймалаудың кинетикалық заңдылықтарын айқындау. Тотыққан никельқұрамды кендерді күкірт қышқылды шаймалаудың шектеуші сатыларын анықтау мақсатында процестің кинетикасын зерделеу бойынша тәжірибелер орындалды. Кемпірсай кен орынының тотыққан никельқұрамды кендерін шаймалау кезінде араластыру қарқындылығының әсері анықталды.

Араластыру жылдамдығын тұрақты температурада, берілген уақытта бақылау, жылдамдықтың минутына 700 айн. дейінгі шамада мәндерінің өзгеретінін, ал одан жоғарылатқан жағдайда нәтижеге әсер ете қоймайтынын көрсетті. Никельдің сулы ерітіндіге бөлінуінің ең жоғары нәтижесі 78,7 % араластыру жылдамдығының 700 айн./мин байқалды (1 кесте).

Никельқұрамды шикізаттың құрамында никельмен және кобальт жақын қауышпалы темірдің де басымдығы белгілі, сондықтан шаймалау процесінің активтілік энергиясын анықтауды осы үші элемент бойынша, 1 сағат уақыт ішінде, температураның 20-80 °С интервалында, күкірт қышқылының тұрақты шығынымен (250 г/л) жүргіздік (1-2 суреттер).

1 кесте – Шаймалау процесіне араластыру қарқындылығының әсері

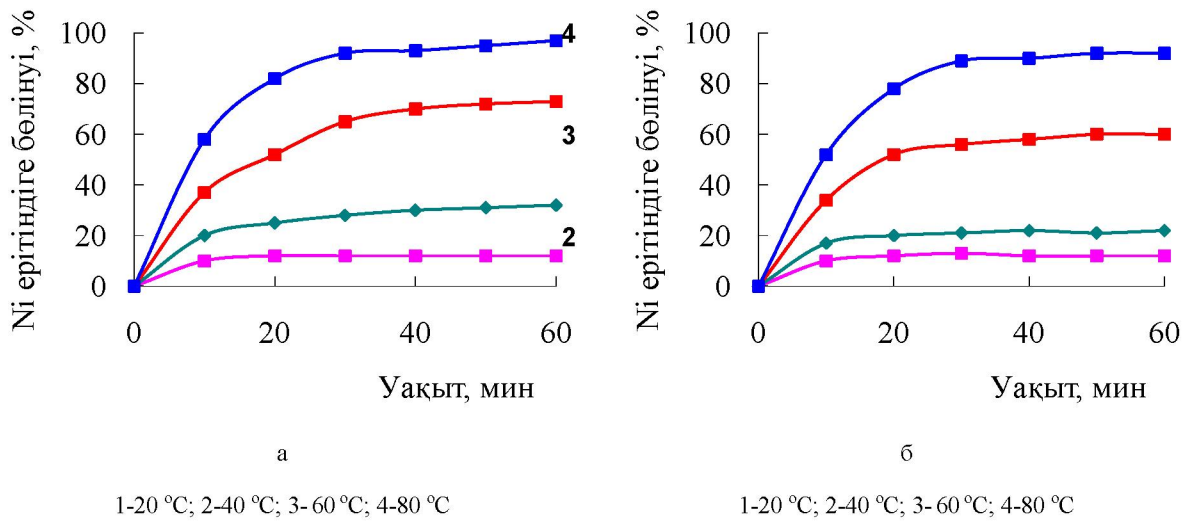
t, °C	С:Қ	τ, сағ.	V, айн./мин	Никельді бөліп алу, %
60	10:1	3	100	18,3
60	10:1	3	250	32,7
60	10:1	3	400	64,8
60	10:1	3	500	75,4
60	10:1	3	700	78,7
60	10:1	3	900	78,8



1-20 °C; 2-40 °C; 3-60 °C; 4-80 °C

1 сурет – Темірдің шаймалануының кинетикалық қисығы

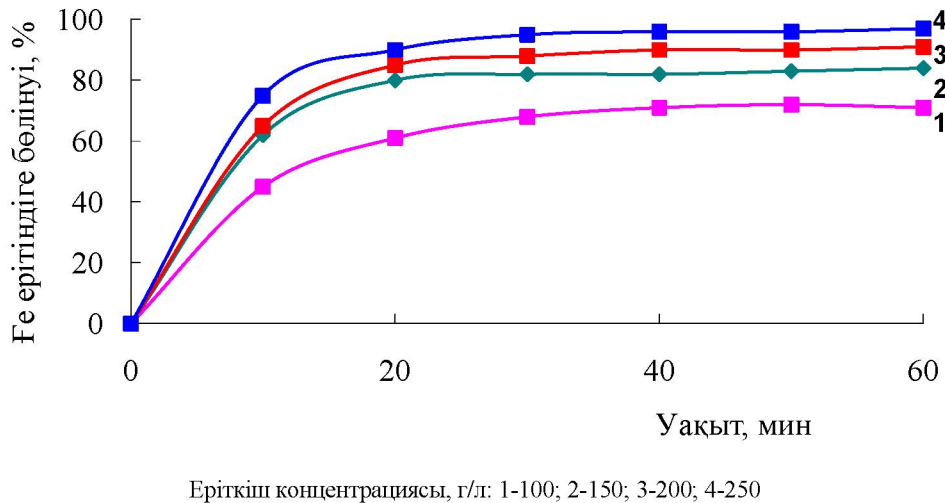
Алынған экспериментальдық мәліметтер негізінде күкірт қышқылды шаймалаудың активтілік энергиясы (E_a) есептелінді, сонымен қатар темір үштігі элементтері үшін реагент бойынша қатар белгіленді. Темір үшін E_a сандық мәні жуық шамамен 52 кДЖ/моль болатыны анықталды.



2 сурет – Никельді және кобальтты шаймаладның кинетикалық қисықтары

Бұл мәліметтер процестің кинетикалық аймақта өтетінін көрсетеді. Никель мен кобальт үшін активтілік энергияларының есептеуі келесі мәндерге сәйкесті 21,5 кДЖ/моль және 14,5 кДЖ/моль, ал реакциялық қатар екі элемент үшін де 1 тең.

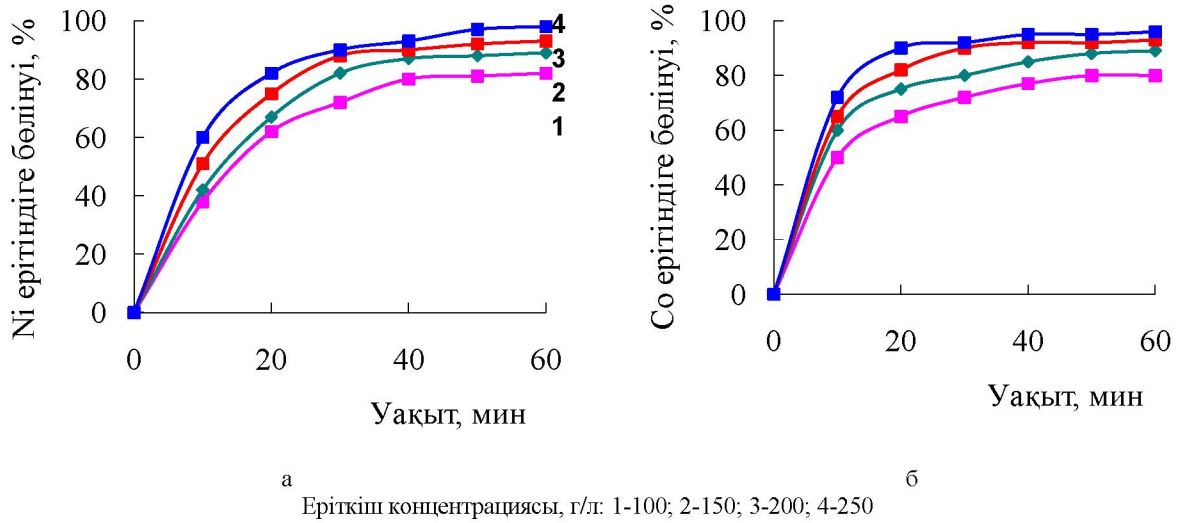
Реакция бойынша процесс қатарын анықтау үшін кинетикалық қисықтарды күкірт қышқылы концентрациясының 100-250 г/л, С:Қ = 5:1 және тұрақты температурада (80 °C) тұрғыздық (3, 4 суреттер).



3 сурет – Темірді шаймалау процесіне қышқыл концентрациясының әсері

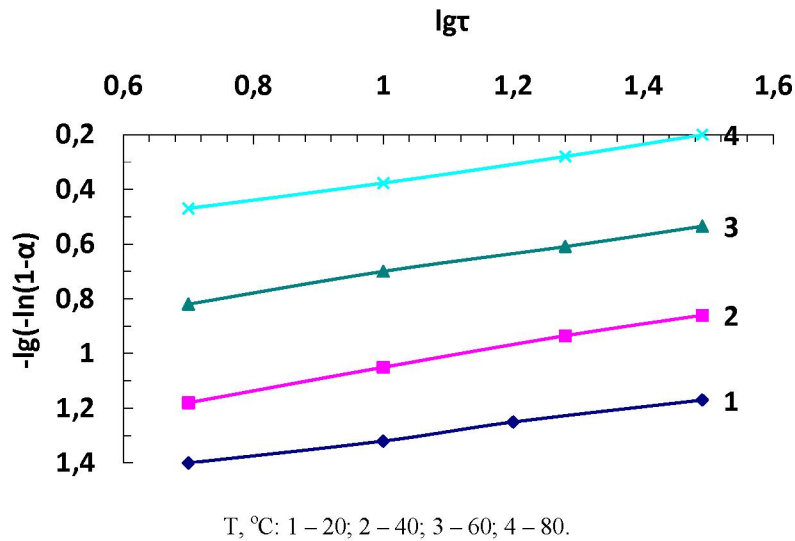
Есептеу теңдеулерін $n = \text{tg} \alpha = \frac{\lg K_2 - \lg K_1}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$ колданумен анықталған реакцияның көріністі

қатары ~ 0,75 тең екені байқалды.



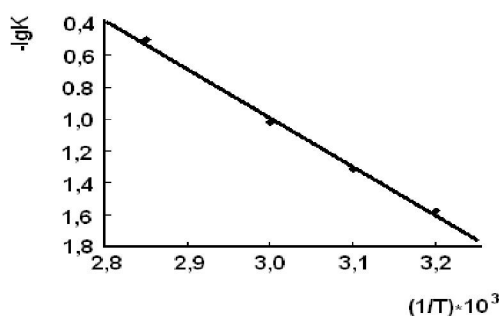
4 сурет – Тұрақты температурада қышқыл концентрациясының өзгеруімен никельді (а) және кобальтты (б) шаймалаудың кинетикалық қисығы

Эксперименттік зерттеулерден алынған нәтижелерді $\alpha = 1 - e^{-kt}$ теңдеуі бойынша өңдеу (5 сурет) шаймалау нәтижелері $\lg[-\ln(1 - \alpha)] = f(\lg t)$ координаталарында түзу сызық бойына қанағаттанарлықтай жайғасатынын көрсетеді. Талдаумен анықталған реакция жылдамдықтарының константалары: $K_{20}^{\circ} = 0,02751$; $K_{40}^{\circ} = 0,03998$; $K_{60}^{\circ} = 0,0855$; $K_{80}^{\circ} = 0,3426$ мәндерге тең.



5 сурет – Темірдің шаймалануының эксперименттік нәтижесін $\alpha = 1 - e^{-kt}$ теңдеуі бойынша талдау нәтижелері

Анықталған $\lg k$ көрсеткішінің $1/T$ тәуелділігі (6 сурет) түзу сызықты құрайды, бұл шаймалау реакциясының Аррениус теңдеуіне бағынатынын көрсетеді.

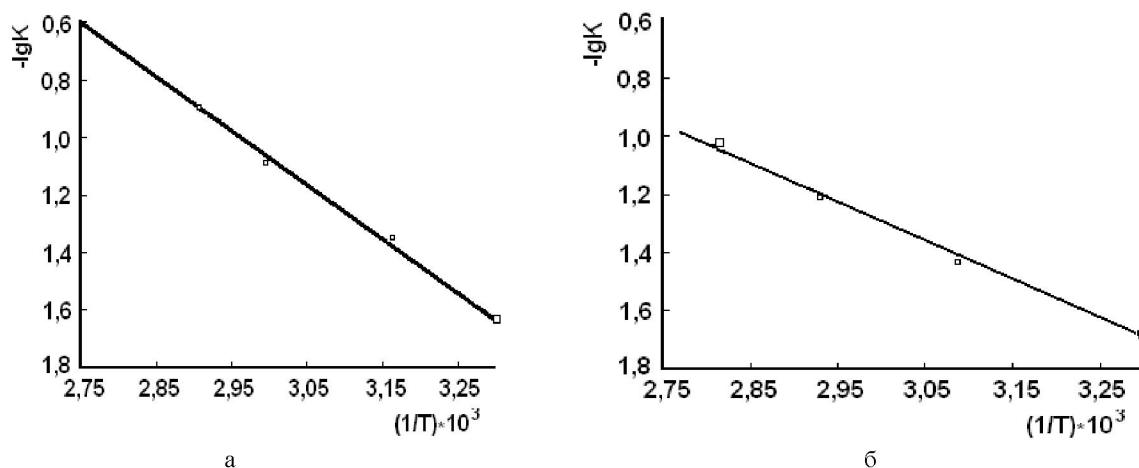


6 сурет – Күкірт қышқылында темірдің шаймалану процесінің $\lg K$ кері температураға тәуелділігі

Аррениус теңдеуі бойынша темірді шаймалау процесінің активтілік энергиясы анықталды ($E = 52$ кДж/моль). Реакция жылдамдығының температуралық коэффициенттері $\gamma_{20^\circ} = 1,71$; $\gamma_{40^\circ} = 1,67$; $\gamma_{60^\circ} = 1,61$; $\gamma_{80^\circ} = 1,55$.

Күкірт қышқылында шаймалау кезіндегі кинетикалық режимдерді анықтау бойынша орындалған зерттеу жұмыстарының нәтижесі никель мен кобальттың шаймалану есептеулері де жоғарыдағы есептеуге ұқсас жүргізілді.

Төменгі суретте никель мен кобальттың күкірт қышқылында шаймалану реакциясының $\lg k$ кері температураға тәуелділігі көрсетілген (7 сурет).



7 сурет – Никель (а) мен кобальттың тұз қышқылында шаймалану реакцияларының $\lg K$ кері температураға тәуелділігі

Кинетикалық қисықтардың бастапқы бөлігінде никель мен кобальттың шаймалану жылдамдығы уақыттың квадратты түбіріне кері пропорционал болады. Бұл никель мен кобальттың шаймалану жылдамдығын ішкі диффузияның (пульпаның қатты бөлшектерінің ішінде күкірт қышқылының диффузиясы) шектейтінін көрсетеді. Сондықтанда барлық металдарды шаймалаудың ұзақтығын шикізатты майда ұнтақтау жолымен және температураны жоғарылатумен қысқартуға болады.

Жалпы зерттеу жұмысын орындау барысында байқалған құбылыс – никель минералдарының күкірт қышқылды ерітіндімен өзара әрекеттесу реакцияларының тәртібі бөлшекті болатыны. Бұл никельді шаймалау көпсатылы процесс екенін көрсетеді және оның жеке сатыларының өту тәртібі де әртүрлі. Одан өзге, кенде әртүрлі табиғатты минералдар бар, олардың әрқайсысының еруінің өзіндік тәртібі бар реакциялар бойынша өтеді. Сатылар мен паралель өтетін реакциялардың жылдамдықтары өлшемдес және бір-бірінен аз айырмашылықты болады.

Сонымен, Кемпірсай кен орынының тотыққан никельқұрамды кенін шаймалау процесін қарқынды араластыру кезінде, бастапқы материалдың ұнтақталуымен, күкірт қышқылының концентрациясын 200 г/л және температура 80 °С кезінде жүргізуге болады.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ашанов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке. Проблемы и их решение. Никель. Кобальт. – Алматы: Рауан, 2004. – С. 65-68.
- [2] Резник Е.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель // В 3 т. – М.: ООО Наука и технология, 2001. – Т. 1.- Т. 3.
- [3] Шнеерсон Я.М. Современное состояние гидрометаллургической переработки окисленных никель-кобальтовых руд // Цветные металлы. – 2000. – № 8. – С. 187-192.
- [4] Пименов Л. И., Михайлов В. И. Переработка окисленных никелевых руд. – М.: Metallurgia, 1972. – 336 с.
- [5] Муканов Д. Metallurgiya Kazakhstana: sostoyanie, innovatsionnyy potentsial, trend razvitiya. – Алматы: Ғылым, 2005. – Т. 5. – 290 с.
- [6] Оспанов Х.К. Кинетика гомогенных и гетерогенных химических процессов. –Алматы, 1997. –195с.
- [7] Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. –М.: Недра, 1993. – 175 с.

REFERENCES

- [1] Ashanov R.A. Kazakhstan na mirovom mineralno-syrevom rynke. Problemy ikh reshenie. Nikel. Kobalt. Almaty: Rauan, 2004. S. 65-68.
- [2] Reznik E.D., Ermakov G.P., Shneerson Y.M. Nikel // 3 t. M.: ООО Nauka i tekhnologiya, 2001. T. 1.- T. 3.
- [3] Shneerson Y.M. Sovremennoe sostoyanie gidrometallurgicheskoi pererabotki okislennykh nikel-kobaltovykh rud // Tsvetnye metally. 2000. № 8. С. 187-192.
- [4] Pumenov L.I., Mikhailov V.I. Pererabotka okislennykh nikelovykh rud. M.: Metallurgia, 1972. 336 s.
- [5] Mukanov D. Metallurgiya Kazakhstana: sostoyanie, innovatsionnyy potentsial, trend razvitiya. Almaty: Gylym, 2005. T. 5. 290 s.
- [6] Ospanov H.K. Kinetika gomogenny i geterogennykh himicheskikh processov. Almaty, 1997. 195 s.
- [7] Ospanov H.K. Fiziko-himicheskie osnovy izbiratel'nogo rastvorenija mineralov. M.: Nedra, 1993. 175 s.

С. Баймаханова, Ә.Ө. Байқоңырова, Г.А. Усольцева, С.С. Қоңыратбекова

Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ
НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ РУД КЕМПИРСАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Аннотация. Целью выполненной научной работы является выявление кинетических закономерностей выщелачивания окисленной никельсодержащей руды Кемпирсайского месторождения растворами серной кислоты и влияние различных факторов на извлечение элементов триады железа. В результате работы установлено, что процесс выщелачивания никельсодержащей руды на начальных стадиях проходит в кинетической области (железа) – энергия активации 52 кДж/моль, выщелачивание никеля и кобальта лимитирует внутренняя диффузия. Расчётные значения энергий активации составили для никеля – 21,5 кДж/моль, для кобальта – 14,5 кДж/моль. Показано, что скорость процесса выщелачивания металлов из рудного сырья будет определяться, прежде всего, скоростью внутренней диффузии с незначительным влиянием кинетических факторов. При изучении влияния отдельных технологических факторов было установлено, что на процесс выщелачивания влияет скорость перемешивания, крупность измельчения, температура, концентрация серной кислоты и предварительная подготовка рудного материала.

Областью применения результатов является гидрометаллургическая переработка никельсодержащих руд и материалов.

Ключевые слова: окисленная никельсодержащая руда, выщелачивание, растворитель, кинетика, энергия активации, константа скорости реакции.