

С. БАЙМАХАНОВА, В. А. ЛУГАНОВ, Қ. Т. КӨШЕРБАЕВ

НИКЕЛЬ- ЖӘНЕ КОБАЛЬТҚҰРАМДЫ ШИКІЗАТТЫ ШАЙМАЛАУДЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ НЕГІЗДЕМЕСІ

Құрамындағы никель мен кобальттың мөлшері бойынша кедей кендерді пирометаллургиялық немесе гидрометаллургиялық әдістермен, бастапқы материалды алдын ала байытусыз тікелей өңдеу экономикалық тұрғыдан тиімсіз. Байытудың дәстүрлі әдістері кедей пиритті-кобальтты концентраттарды өңдеуге мүмкіндік бермейді. Мұндай типті кенді шикізаттарды өңдеу үшін химиялық байытуды қамтитын аралас технология арқылы жүргізу тиімді болады. Химиялық байыту процесін негіздеу мақсатында біз никель, кобальт, темір және күкірт кіретін жүйелердің термодинамикалық талдауын орындадық.

Химиялық байыту, металдар қосылысының селективті шаймалануы және шөгілдірілуі әдістерімен жүзеге асырыла алады. Процеске түсетін шикізат алдын ала пирометаллургиялық дайындықтан өткізілуі немесе өткізілмеуі де мүмкін. Металдардың шаймалану процесі қыздыру кезінде рН 1-4 интервалында өтетіні белгілі, сондықтан бізге мүдделі элементтердің барлығы – Fe, Ni, Co кіретін Пурбэ диаграммасы, рН-тың қышқылды ортасын-

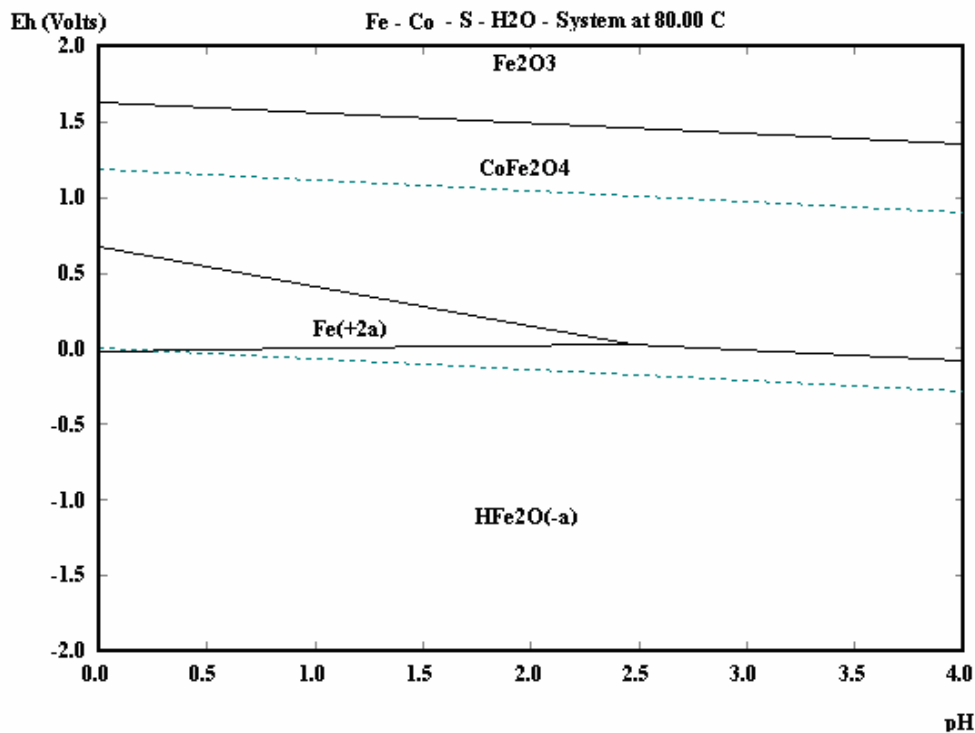
да, шаймалау температурасы 80 °С кезінде құрылды.

Темір сульфидін селективті шаймалау немесе никель мен кобальттың сульфидтерін шөгілдіру рН-тың 0,5-тен 2,5-ке дейінгі интервалдарында жүргізіле алады. рН осы мәндерінде $C_{Fe^{++}}$ 10 г-ион/дм³, ал – $C_{Ni^{++}}$ және $C_{Co^{++}}$ 10⁻⁴ және 10⁻⁵ г-ион/дм³ жетеді.

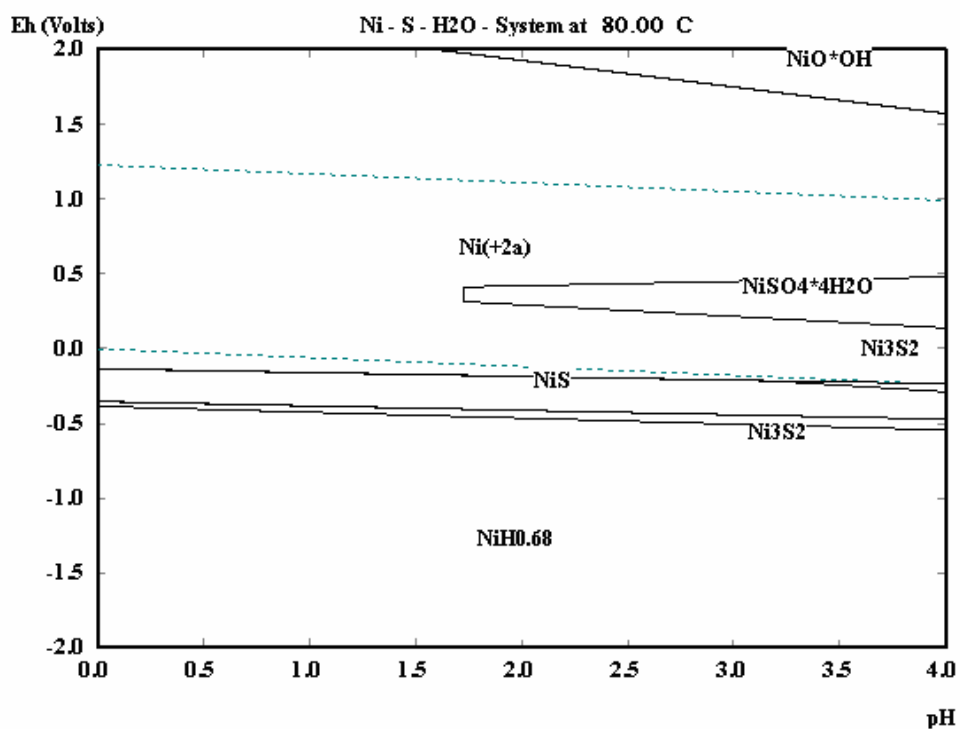
1-суретте кескінделген жүйе шегінде темірдің беталысын талдау, металдың рН 0-2,5 интервалында, тотығу-тотықсыздану потенциалының $E_h = 0-(+0,7)$ В мәнінде Fe²⁺ катионының түзілуімен еритінін көрсетеді. Потенциалды тотықсыздану аймағына ығыстыру кезінде, біз қарастыратын рН бүкіл интервалында HFeO₂⁻ анионының түзілуі байқалады, $E_h > +0,7$ В кезінде алдымен рН-тың осы аймағында ерімейтін кобальт ферритінің CoFe₂O₄ түзілуі, ал содан соң темірдің Fe₂O₃ дейін тотығуы өтеді.

Металл және күкіртқұрамды материалдардың талдану нәтижелері 2- және 3-суреттерде келтірілген.

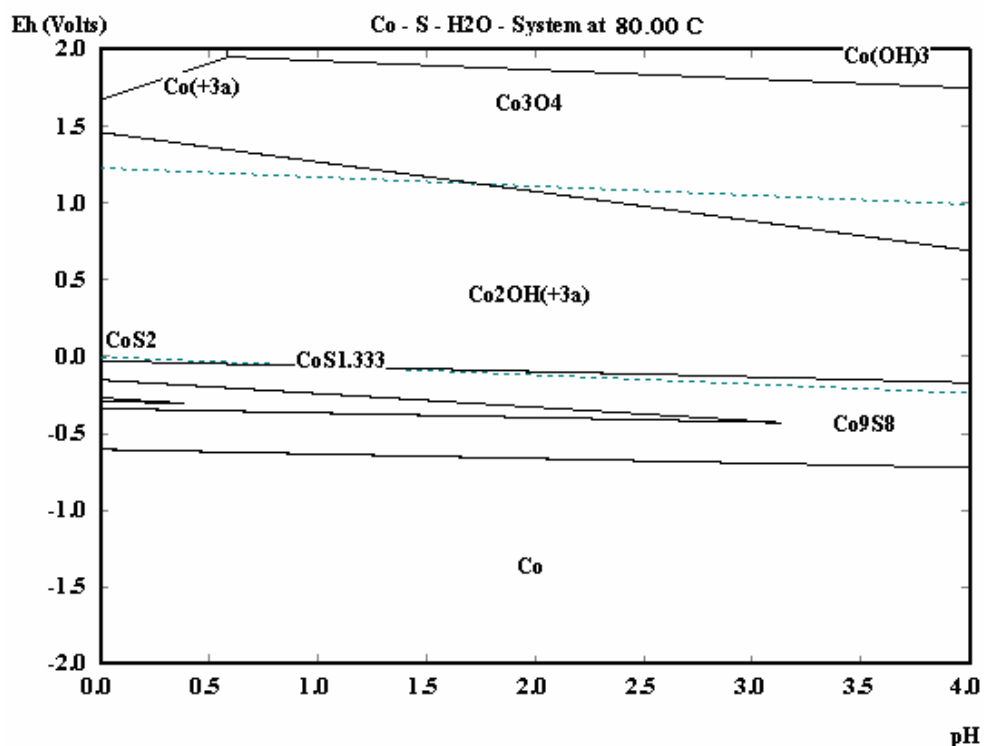
2-суретте кескінделген диаграммадан никельдің рН 0-4 және $E_h = (-0,4)-(0)$ В кезінде NiS



1-сурет. Fe-CO-S-H₂O жүйесінің «Потенциал-рН» диаграммасы



2-сурет. Ni-S-H₂O жүйесінің «Потенциал-pH» диаграммасы



3-сурет. Co-S-H₂O жүйесінің «Потенциал-pH» диаграммасы

және Ni_3S_2 никель сульфидтері түрінде, потенциалдың + 1,3 В дейінгі мәндері кезінде – Ni^{2+} катионы нысанында болатынын көруге болады. $Eh < -0,4$ В кезінде тұрақты нысанда никель гидрид $NiH_{0,68}$, ал тотықтырғыш атмосферада, $Eh > +1,7$ В кезінде, никельдің гидратталған тотығының $NiO \cdot OH$ түзілуі жүреді.

Кобальттың беталысы сулы ортада біршама күрделі (3-сурет). Кобальттың ең тұрақты ерігіш нысандары болып, $Eh Co_2OH^{3+} = -0,34(+1,4)$ В кезінде түзілетін, гидроксоиондары Co_2OH^{3+} табылады. Потенциалдың жоғары мәндері жүйеде кобальттың тұрақты оттегікүрамды нысандарының Co_3O_4 (рН 0-4), ал $Co(OH)_3$ (рН 0,5-4) және Co^{3+} (рН 0-0,5) түзілуіне әкеледі. Сонымен, кобальттың еру жағдайын жасау үшін, ең алдымен, жоғары емес тотықтырғыш потенциал, ал оның шөгуі үшін потенциалды +0,7 В жоғары мәнге дейін көтеру қажет болады.

Тотықсыздандыру аймағында, $Eh = -0,4(-1,0)$ В дейін, кобальт сульфидтерінің CoS^{2-} , $CoS_{1,333}$ және Co_9S_8 түзілу мүмкіндігі болады, олардың тұрақтануы рН ортаның мәніне тәуелді (CoS^{2-} үшін рН 0-0,5; $CoS_{1,333}$ 0-3,5; Co_9S_8 үшін 0-4). Металдық кобальттың цементациясы тотықтыру-тотықсыздан-

дыру потенциалының (-1,0) В төменгі мәндерінде мүмкіндікті.

Диаграммалар негізінде шаймалау процесін рН 0-2,5 аймағында, әлсіз тотығу атмосферасында жүргізуді ұсынуға, бұған шаймалаудың табиғи жағдайларымен қол жеткізуге болады. Егер осы кезде ерітіндіге никель мен кобальт өтетін болса, оларды ары қарай ерігіштік туындысы шамаларының мәндеріне сәйкес, никель-кобальткүрамды кекке темір сульфидтерін немесе күкіртсутек енгізе отырып сульфидтер түрінде шөгілдіруге болады. Қиын балқитын қосылыстарды шөктіру үшін қажетті рН мәнін, металдық темірді енгізу арқылы қамтамасыз етуге болады.

Осылай темірді, никельді және кобальтты шаймалануының, ары қарай, түсті металдардың шөгуінің арнайы жағдайын жасау арқылы, бастапқы шикізатты түсті металдар бойынша химиялық байытумен қамтамасыз етуге және кондициялық сульфидті никель-кобальтты концентрат алуға болады. Темірдің, никельдің және кобальттың шаймалану процесінің термодинамикалық сипаттамалары кестеде келтірілген.

Темір (1-8) мен түсті металдар (9-18) сульфидтерінің шаймалануы бойынша термодинамикалық

T=353 К кезінде темірді, никельді және кобальтты шаймалау реакцияларының изобарлы-изотермиялық потенциалдары мен тепе-теңдік тұрақтылары [1]

Реакциялар	DG ⁰ , кДж/моль	lgK
1. $FeS_2 + 2HCl = FeCl_2 + H_2S + S^0$	63,68	-9,42
2. $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$	9,05	-1,33
3. $FeS + NiCl_2 = FeCl_2 + NiS$	-26,77	3,96
4. $FeS + CoCl_2 = FeCl_2 + CoS$	-28,81	4,26
5. $Fe_7S_8 + 7NiCl_2 = 7FeCl_2 + 7NiS + S^0$	-151,67	22,44
6. $Fe_7S_8 + 7CoCl_2 = 7FeCl_2 + 7CoS + S^0$	-165,90	24,55
7. $FeS_2 + 2HCl + 1/2O_2 = FeCl_2 + H_2O + 2S^0$	-129,05	19,10
8. $FeS + 2HCl + 1/2O_2 = FeCl_2 + H_2O + S^0$	-183,68	27,18
9. $NiS + 2HCl = NiCl_2 + H_2S$	35,83	-5,3
10. $Ni_3S_2 + 6HCl = 2H_2S + 3NiCl_2 + H_2$	98,23	-14,54
11. $NiS + 2HCl + 1/2O_2 = NiCl_2 + H_2O + S^0$	-156,91	23,22
12. $Ni_3S_2 + 6HCl + 3/2O_2 = 3NiCl_2 + 3H_2O + 2S^0$	-515,57	76,30
13. $CoS_2 + 2HCl = CoCl_2 + H_2S + S^0$	85,55	-12,66
14. $CoS + 2HCl = CoCl_2 + H_2S$	37,85	-5,60
15. $CoS_2 + HCl + O_2 = 1/2CoCl_2 + 1/2CoSO_4 + 1/2H_2S + S^0$	-266,57	39,45
16. $Co_3S_4 + 4HCl + 2O_2 = 2CoCl_2 + CoSO_4 + 2H_2S + S^0$	-547,33	80,99
17. $Co_3S_4 + 4HCl + 3O_2 = CoSO_4 + 2CoCl_2 + 2H_2O + 3S^0$	-932,80	138,04
18. $CoS + 2HCl + 1/2O_2 = CoCl_2 + H_2O + S^0$	-154,88	22,92

деректерді талдау, оттегісіз темір сульфидтерінің еруі (1-6 реакциялар) барынша ықтималды болатынын көрсетеді. Жүйеге оттегіні енгізу түсті металдар сульфидтерінің еруін ықтималды етеді (11, 12, 15-18 реакциялар).

Металдардың жоғарыкүкіртті және азкүкіртті қосылыстарының еруінің термодинамикалық мүмкіндіктерін салыстыру, азкүкіртті қосылыстардың еру ықтималдығы тотықтырғыш болмаған жағдайда едәуір жоғары болатынын, ал ол қатысқан кезде жағдайдың кері өзгеретінін көрсетті.

Бұл темірдің селективті еруі үшін келесі болжамдарды жасауға мүмкіндік береді: 1) шаймалауды тотықтырғышсыз жүргізу керектігін; 2) оттегінің жетімсіздігі кезінде, никель-кобальт-құрамды сульфидті шикізатты күйдіруден алуға болатын, азкүкіртті қосылыстарды ерітуге.

Ары қарай сульфидтерді шөгілдірумен аяқталатын шаймалауды жүргізу мүмкіндігін, келесі теңдік арқылы есептеулер жолымен де дәлелдеуге болады:

$$\frac{C_{Me^{+2}}}{C_{Fe^{+2}}} = \frac{Pr_{MeS}}{Pr_{FeS}} \quad (1)$$

Алынатын ерітіндідегі темір иондарының мөлшерін біле отырып, никель мен кобальт иондарының максимал мөлшерлері туралы айтуға болады:

$$C_{Me^{+2}} = \frac{Pr_{MeS}}{Pr_{FeS}} \cdot C_{Fe^{+2}} \quad (2)$$

Яғни, металдар сульфидтерінің еруі, шөгуі және бөлінуі негізіне осы қосылыстардың ері-гіштік тундысының (Пр) мәндері алынады [2].

Сонымен, егер алынатын сулы ерітіндідегі темір концентрациясы 1 моль/дм³ жуық болса, онда түсті металдардың сулы ерітіндідегі максимал концентрациясы, міндетті түрде, бастапқы сульфидтің модификациясына тәуелді болады және төменгі қатынастарға сәйкес келесі мәндерге тең болады:

$$C_{Ni^{+2}} = \frac{Pr_{\beta-NiS}}{Pr_{FeS}} \cdot C_{Fe^{+2}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-24}}{5,0 \cdot 10^{-18}} \cdot 1 = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_{Ni^{+2}} = \frac{Pr_{\gamma-NiS}}{Pr_{FeS}} \cdot C_{Fe^{+2}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-26}}{5,0 \cdot 10^{-18}} \cdot 1 = 4,00 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_{Co^{+2}} = \frac{Pr_{\beta-CoS}}{Pr_{FeS}} \cdot C_{Fe^{+2}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-25}}{5,0 \cdot 10^{-18}} \cdot 1 = 4,00 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

Яғни, ерітіндіде концентрациясы 1-3 моль/дм³ дейінгі Fe²⁺, 4Ч10⁻⁹-6Ч10⁻⁷ моль/дм³ дейінгі – Ni²⁺ және 4Ч10⁻⁸-1,2Ч10⁻⁷ моль/дм³ дейін Со²⁺ иондары тепе-теңдікте болады.

Термодинамикалық есептеулер Ni, Со және Fe сульфидтерінің химиялық бөлінуінің принципіалдық мүмкіндігін көрсетеді.

ӘДЕБИЕТ

1. Баймаханова С.С., Чепуштанова Т.В., Шорман А., Луганов В.А. Основы поведения сульфидов в гидрометаллургических процессах // Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов. Сборник докладов. 29-31 октября 2003 г.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.
3. Грейвер Т.Н., Зайцева И.Г., Андреев Ю.В. Сернокислотное выщелачивание пирротиновых концентратов // Цветные металлы. 1987. № 1. С. 12-15.

Резюме

Выполнен термодинамический анализ систем, включающих никель, кобальт, железо и серу для обоснования процесса химического обогащения.

Summary

In this work was fulfilled the thermodynamic analysis of systems including nickel, cobalt, iron and sulfur for explaining of chemical enrichment process.

ЖОК 669.24.3

К. И. Сәтбаев атындағы
Қазақ Ұлттық техникалық
университеті

6.09.07ж. түскен