

Міністерство освіти і науки України

Запорізька державна інженерна академія



В.П.Грицай
І.Є.Лукошніков
В.М.Печеннікова
В.І.Іванов

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

**Ч.І. Підготовка сировини. Гідрометалургійні та
електрометалургійні процеси**

**Методичні вказівки
до проведення лабораторного практикуму**

*для студентів ЗДІА
спеціальності 7.090402 “Металургія кольорових металів”,
7.090404 “Обробка металів тиском”,
7.090401 “Металургія чорних металів”,
спеціалізації 7.090401 “Охорона праці та екологія
металургійного виробництва”*

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Ч.І. Підготовка сировини. Гідрометалургійні та електрометалургійні процеси

Методичні вказівки до проведення лабораторного практикуму

*для студентів ЗДІА
спеціальності 7.090402 “Металургія кольорових металів”,
7.090404 “Обробка металів тиском”,
7.090401 “Металургія чорних металів”,
спеціалізації 7.090401 “Охорона праці та екологія
металургійного виробництва”*

*Рекомендовано до видання
на засіданні кафедри МКМ,
протокол № 10 від 01.02.2005 р.*

Металургія кольорових металів. Методичні вказівки до проведення лабораторного практикуму для студентів ЗДІА спеціальностей 7.90402 “Металургія кольорових металів”, 7.090404 “Обробка металів тиском”, 7.090401 “Металургія чорних металів” та спеціалізації 7.090401 “Охорона праці та екологія металургійного виробництва”. Ч.І. Підготовка сировини. Гідрометалургійні та електрометалургійні процеси /Укл.: В.П.Грицай, І.Є.Лукошніков, В.М.Печеннікова, В.І.Іванов. – Запоріжжя, 2005. – 51 с.

Методичні вказівки призначені для студентів спеціальностей “Металургія чорних металів”, “Металургія кольорових металів”, “Обробка металів тиском” та спеціалізації “Охорона праці та екологія металургійного виробництва”, які виконують лабораторні роботи за курсом “Металургія кольорових металів”. Вказівки містять теоретичні та методичні відомості щодо проведення лабораторних робіт з підготовки металургійної сировини, гідрометалургійних і електрометалургійних процесів, а також список рекомендованої літератури.

Укладачі: ***В.П. Грицай, професор***

І.Є. Лукошніков, доцент

В.М. Печеннікова, доцент

В.І. Іванов, асистент

Відповідальний за випуск: ***зав. кафедрою МКМ***

професор І.Ф. Червоний

Підписано до друку 30.01.2005 р. Формат 60x84 1/32. Папір офсетний.
Умовн. друк. арк. 2,83. Наклад 150 прим.
Замовлення № 1285К.

Віддруковано друкарнею
Запорізької державної інженерної академії
з комп'ютерного оригінал-макету

69006, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226
РВВ ЗДІА, тел. 22-38-240

ЗМІСТ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1 ВИВЧЕННЯ РОБОТИ КОНЦЕНТРАЦІЙНОГО СТОЛУ	4
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФЛОТУВАННЯ СУЛЬФІДНОЇ РУДИ	11
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ МІДІ З РОЗЧИНІВ ЦЕМЕНТАЦІЄЮ	22
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСЛЮВАННЯ ЗАЛІЗА ПРОЛЮЗИТОМ	27
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ ДВООКСИУ ТИТАНУ	29
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6 ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ЦИНКУ З ВОДЯНОГО РОЗЧИНУ ЙОГО СУЛЬФАТУ	37
ЛІТЕРАТУРА	46
ДОДАТОК А	47
ДОДАТОК Б	48
ДОДАТОК В	49
ДОДАТОК Г	50
ДОДАТОК Д	51

ВИВЧЕННЯ РОБОТИ КОНЦЕНТРАЦІЙНОГО СТОЛУ

Ціль роботи:

- вивчити конструкцію лабораторного концентраційного столу та принципи регулювання процесу концентрації;
- досліджувати вплив деяких факторів на ефективність збагачення різних матеріалів

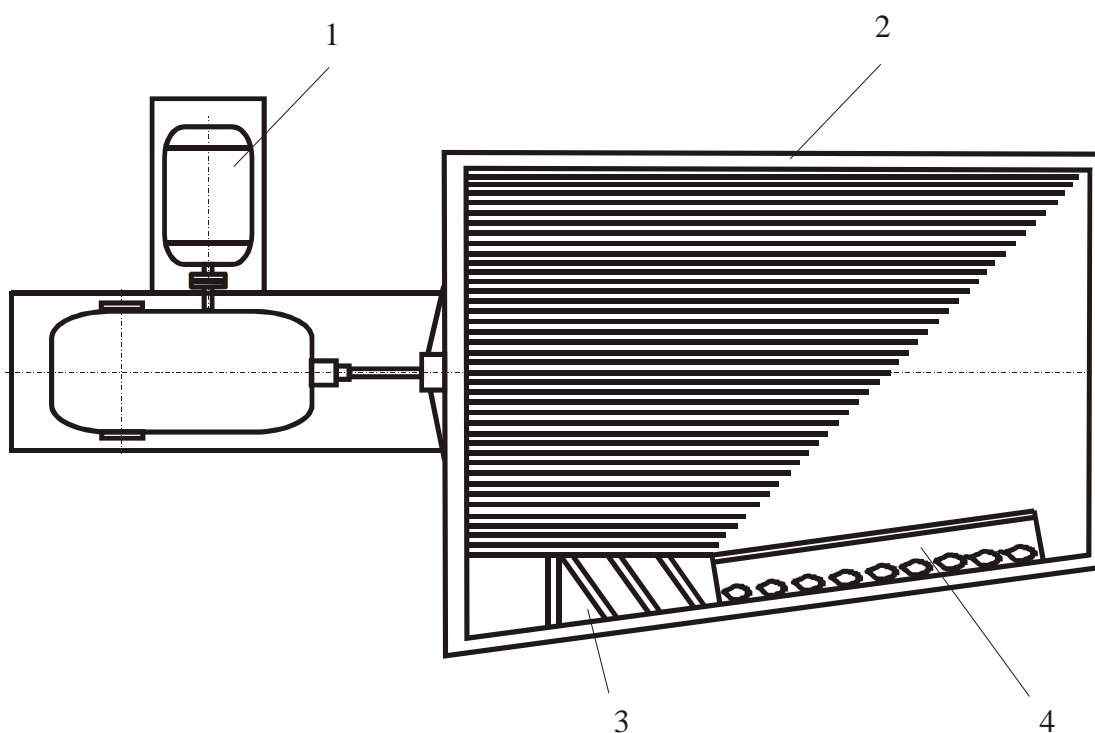
Теоретичні відомості

Збагачення на концентраційному столі пов'язане з розділенням мінералів металургійної сировини під дією руху столу та потоку води, що тече його похилою площиною.

Обов'язковою умовою підготовки рудної сировини перед збагаченням на концентраційних столах є розподіл її за щільністю в гідравлічних класифікаторах. По проведенні гідравлічної класифікації в кожному класі сировини зерна легкого мінералу мають таку ж швидкість падіння, як і зерна важкого мінералу. Причому всі зерна важких мінералів мають розміри, які є меншими, ніж мінімальні розміри зерна легкого мінералу. Таким чином поліпшується процес розділення матеріалу на столі.

Робоча поверхня концентраційного столу (рис.1.1) має прямокутну чи ромбічну форму та називається декою. Дека столу нахилена в поперечному напрямку під кутом до 15° . З метою зменшення коефіцієнта тертя та запобігання руйнування дерев'яної поверхні столу її покривають гумою, лінолеумом або склопластиком. Уздовж верхнього краю деки розміщуються жолоби для подавання пульпи та води. Приводний механізм, що розташовано в однієї зі сторін деки, надає їй горизонтальній площині зворотно-поступальний рух. Дека столу рухається диференційно, тобто вона має мінімальну швидкість на початку переднього ходу та максимальну швидкість - у кінці даного ходу; під час зворотного руху дека має максимальну швидкість на початку ходу та мінімальну

швидкість – наприкінці його ходу. Поперечним напрямком деки подають змивальну воду.



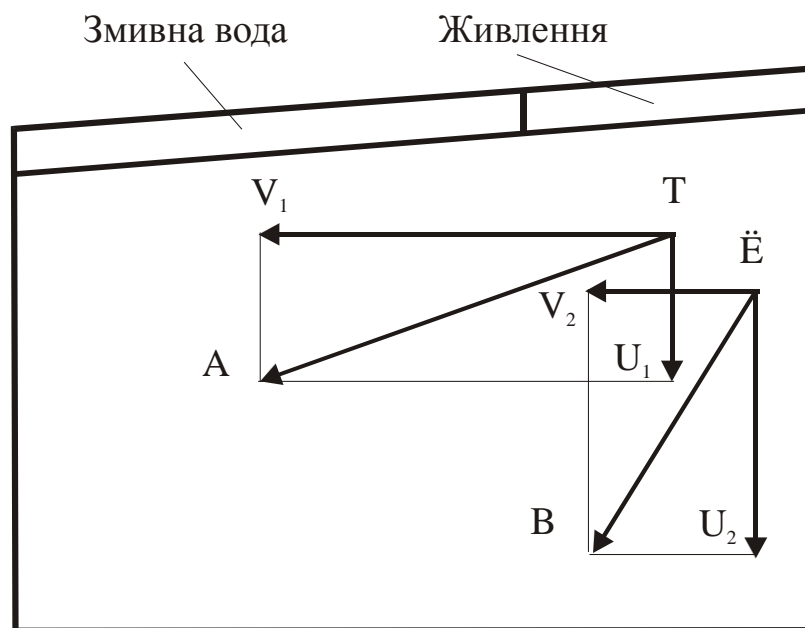
1 – електродвигун; 2 – дека; 3 – жолоб для пульпи;
4 – жолоб для води

Рисунок 1.1 - Концентраційний стіл

Процес збагачення на концентраційному столі відбувається таким чином. Пульпа надходить до приймальної шухляди, яка розташована на деці, та, завдяки її нахилу та зворотно-поступальному руху, тече поверхнею деки. На частки мінералів, що знаходяться на деці столу, впливає дія двох сил: сили гідравлічного руху змивальної води, що спрямована поперек деки, та сили інерції, що викликана поступальним рухом деки та спрямована вздовж деки столу. Як результат зворотно-поступального диференційного руху столу здійснюється переміщення вперед мінеральних зерен повздовжнім напрямком деки, причому зерна більшої щільності рухаються з більшою швидкістю, ніж зерна меншої щільності такого ж діаметра, тому що їхня сила інерції є більшою.

Сила змивальної води, навпаки, діє головним чином на зерна меншої щільності, але більшого діаметра, тобто ці зерна будуть переміщуватися поперечним напрямком деки швидше, ніж зерна більшої щільності.

Під дією вищезазначених сил кожна частка залежно від щільності та розмірів рухається відповідно до рівнодіючої сили. Схему руху зерен різної щільності на поверхні деки подано на рис.1.2.



Л – зерно легкого мінералу;
Т – зерно важкого мінералу

Рисунок 1.2 – Схема руху мінеральних зерен поверхнею концентраційного столу

Під дією сили інерції зерна переміщуються вздовж столу з різною швидкістю. Швидкість переміщення зерна більшої щільності є більшою, ніж швидкість переміщення зерна меншої щільності, тобто $V_1 > V_2$. Швидкість переміщення важкого зерна під дією змивальної води, навпаки, буде меншою, ніж швидкість переміщення легкого зерна, тобто $U_1 < U_2$. Обидва класи зерен рухаються своїми рівнодіючими: важкі зерна - напрямком ТА, а легкі зерна - напрямком ЛВ. При цьому важкі зерна є компонентами концентрату, а легкі зерна є компонентами хвостів.

Процес розділення часток мінералу прискорюється та доповнюється явищем сегрегації - природним розподілом матеріалу за щільністю та розмірами. Дрібні та важкі зерна займають на деці столу нижній шар і меншою мірою піддаються дії змивальної води. Великі та легкі зерна, навпаки, концентруються у верхніх шарах і є більше підданими дії води. Нарифлення на деці дозволяють одержувати два потоки течії води: верхній - ламінарний і нижній - турбулентний. Внаслідок цього у верхніх шарах висхідних потоків розташовуються легкі зерна, в нижніх шарах - важкі зерна. Наявність нарифлень охороняє зерна, що осіли між ними, від знесення їх струменем води з деки столу.

Як результат розшарування зерен на деці нормально працюючого столу створюється чіткий розподіл продуктів збагачення.

Результати збагачення на концентраційному столі залежать від багатьох факторів: витрати змивальної води, кута поперечного та повздовжнього нахилу деки столу, продуктивності, характеру нарифлень, значень амплітуди та частоти коливань деки столу й інших.

Концентраційний стіл є одним з гравітаційних апаратів, що дозволяють одночасно одержувати як багаті концентрати, так і відвальні хвости. Серйозним їхнім недоліком є низька питома продуктивність, особливо під час збагачення тонкозернистих матеріалів.

Порядок виконання роботи

- 1 По завершенні пояснення викладачем конструкції концентраційного столу кожна бригада студентів знайомиться з порядком його включення та зупинки, а також порядком регулювання параметрів. Під керівництвом викладача бригада студентів проводить серію дослідів (не менш трьох) щодо вивчення впливу одного окремого фактора.
- 2 Значення всіх встановлених параметрів заносять до табл.1.1.
- 3 Визначають щільність суміші двох мінералів.
- 4 Розраховують вміст кожного мінералу в суміші.

5 Змочують поверхню деки столу водою та подають на неї рівномірними порціями матеріал, що підлягає розділенню.

6 Встановлюють заданий кут нахилу деки та витрату води.

7 Здійснюють розподіл суміші мінералів на концентраційному столі й одержують концентрати та хвости.

8 Висушують, зважують продукти та визначають технологічні параметри процесу.

9 Щільність суміші двох мінералів визначають таким чином:

- від вихідної проби масою 200 г методом квартування відбирають середню пробу масою $m_{\text{сум}} = 50$ г;

- одержану наважку завантажують до циліндра, попередньо наповненого водою до визначеної мітки;

- перемішують суміш скляною паличкою для видалення пухирців повітря;

- вимірюють об'єм води, який витіснено наважкою, мл, за формулою:

$$V = V_1 - V_2, \quad (1.1)$$

де

V_1 - об'єм води в циліндрі, мл;

V_2 - об'єм води з наважкою, мл.

$$\delta_{\text{сум}} = \frac{m_{\text{сум}}}{V}. \quad (1.2)$$

Знаючи щільність суміші $\delta_{\text{сум}}$ та мінералів, що входять до цієї суміші, визначають вміст кожного з мінералів, %:

Так, вміст легкого мінералу $\beta_{\text{л}}$

$$\beta_{\text{л}} = \frac{\delta_{\text{в}} - \delta_{\text{сум}}}{\delta_{\text{в}} - \delta_{\text{л}}} \cdot \frac{\delta_{\text{л}}}{\delta_{\text{сум}}} \cdot 100, \quad (1.3)$$

де

$\delta_{\text{в}}$ - щільність важкого мінералу, г/см³;

$\delta_{\text{л}}$ - щільність легкого мінералу, г/см³.

Вміст важкого мінералу $\beta_{\text{в}}$ розраховують за співвідношенням

$$\beta_{\text{в}} = 100 - \beta_{\text{л}}. \quad (1.4)$$

Вихід концентрату та хвостів визначають таким чином. Якщо масу вихідної суміші позначити через $m_{\text{сум}}$, а її вихід – через $\gamma_{\text{сум}} = 100\%$, тоді вихід концентрату, %, складає:

$$\gamma_{\text{к}} = \frac{m_{\text{к}}}{m_{\text{сум}}} \cdot 100, \quad (1.5)$$

де

$m_{\text{к}}$ - маса концентрату, м.

За зазначеною методикою обчислюють щільність концентрату та вміст легкого та важкого мінералів у ньому.

Знаючи вихід концентрату та вміст у ньому цінного мінералу, визначають витягування цінного мінералу, $\epsilon_{\text{к}}$, %, до концентрату:

$$\epsilon_{\text{к}} = \frac{\beta_{\text{к}} \cdot \gamma_{\text{к}}}{\alpha}, \quad (1.6)$$

де

$\beta_{\text{к}}$ - вміст цінного мінералу в концентраті, %;

α - вміст цінного мінералу у вихідній суміші, %.

Втрати цінного мінералу з хвостами визначають таким чином:

- вихід хвостів

$$\gamma_{\text{XB}} = 100 - \gamma_{\text{K}} . \quad (1.7)$$

- вміст цінного мінералу в хвостах β_{XB} (його розраховують за формулою балансу металу):

$$\alpha \cdot 100 = \beta_{\text{K}} \cdot \gamma_{\text{K}} + \beta_{\text{XB}} \cdot \gamma_{\text{XB}} , \quad (1.8)$$

звідкіля

$$\beta_{\text{XB}} = \frac{\alpha \cdot 100 - \beta_{\text{K}} \cdot \gamma_{\text{K}}}{\gamma_{\text{XB}}} ; \quad (1.9)$$

- втрати з хвостами

$$\varepsilon_{\text{XB}} = 100 - \varepsilon_{\text{K}} . \quad (1.10)$$

Ефективність збагачення (η) в кожному досліді обчислюють за формулою Ханкока-Лейкена:

$$\eta = \frac{\varepsilon_{\text{K}} - \gamma_{\text{K}}}{100 - \alpha} \cdot 100 , \quad (1.11)$$

де

ε_{K} - витягування цінного компоненту, %.

Ступінь збагачення (i) розраховують за формулою

$$i = \frac{\beta_k}{\alpha} . \quad (1.12)$$

Результати дослідів і розрахунків подають у вигляді табл.1.1.

Таблиця 1.1 – Вихідні параметри процесу, що досліджують

№№ п/п	Параметр	Значення параметрів у дослідях		
		1	2	3
1	Частота коливань деки, колив./хв.			
2	Хід деки столу, мм			
3	Характер нарифлень, мм:			
	- висота			
	- ширина			
	- відстань між рифлями			
4	Витрата води, м ³ /хв			
5	Питома витрата води, м ³ /т			
6	Кут нахилу деки, град			
7	Продуктивність столу:			
	- загальна, кг/год.			
	- питома, т/(год·м ²)			

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФЛОТУВАННЯ СУЛЬФІДНОЇ РУДИ

Ціль роботи:

- провести процес флотування сульфідної руди;
- визначити головні параметри процесу флотування

Теоретичні відомості

Флотування є головним методом збагачення корисних копалин, який засновано на розходженні фізико-хімічних властивостей мінералів і їхньої спроможності змочуватися водою.

Для здійснення процесів флотування до пульпи, що уявляє собою суміш руди, яка є тонко подрібненою, з водою, завантажують флотувальні реагенти, котрі змінюють ступень змочування поверхні мінералів.

Під дією флотувальних реагентів поверхня одних мінеральних часток змочується водою (є гідрофільною) та вони не прилипають до пухирців повітря, поверхня інших часток - не змочується водою (є гідрофобною) та вони прилипають до пухирців повітря, випливають з ними на поверхню пульпи та створюють шар мінералізованої піни, що видаляють як пінний продукт або концентрат.

Фізико-хімічні явища, що відбуваються під час флотування, є дуже складними. У процесі флотування беруть участь три фази - тверда (мінеральні частки), рідка (вода) та газоподібна (повітря), тому такі поверхневі явища необхідно розглядати на межі розділення зазначених фаз: «рідка – газоподібна» (Р-Г), «тверда – рідка» (Т-Р) та «тверда – газоподібна» (Т-Г).

Залежно від призначення флотувальні реагенти поділяють на три групи:

1. Збирачі (колектори) - органічні сполуки, що мають гетерополярну структуру, які, закріплюючись на поверхні мінералів, зменшують їхнє змочування водою, тобто гідрофобізують і тим самим забезпечують прилипання часток мінералів до пухирців повітря. Збирачі повинні бути селективними, тобто вибірково закріплюватися на тих мінералах, які необхідно витягти до цінного продукту під час проходження даного процесу.

2. Регулятори чи модифікатори - неорганічні й органічні сполуки, які здатні змінювати спроможність мінералів до флотування, регулювати дію збирачів на частки мінералів, тобто поліпшувати зазначену спроможність для одних мінералів і погіршувати її для інших мінералів. Залежно від призначення, що виконують регулятори під час флотування, їх підрозділяють на активатори, депресори та регулятори середовища.

3. Піноутворювачі (піновзбивачі) - поверхнево-активні речовини, що додаються до флотувальної пульпи для створення стійкої піни.

Якісні показники флотувального збагачення залежать від багатьох факторів, серед яких головними є: розміри подрібненої руди, якість і кількість реагентів, що використовують, температура та щільність пульпи, насиченість її повітрям і тривалість флотування.

Під час флотування сульфідних монометалевих та поліметалевих руд головним завданням є відділення цінних компонентів від мінералів порожньої породи й одержання концентратів, що придатні для подальшої металургійної переробки.

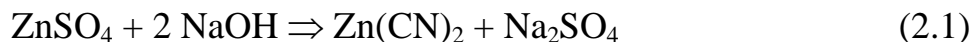
Найбільш розповсюдженим молібденовим мінералом є молібденіт MoS_2 . Він має типову шарувату кристалеву структуру та під час подрібнювання легко розщеплюється на лусочки із досконалою спайністю. Ці лусочки погано змочуються водою та легко змочуються маслом, тому збирачами для молібденіту служать вуглеводні (керосин, трансформаторне масло), що є більш дешевими реагентами порівняно з ксантогенатами. Під час флотування молібденової руди до камери флотувальної машини як депресор мінеральної поверхні порожньої породи (кварцу) подають рідке скло.

Реагентами - регуляторами середовища є луги: NaOH , Ca(OH)_2 , сода Na_2CO_3 та кислоти: сірчана (H_2SO_4), плавикова (HF) та соляна (HCl).

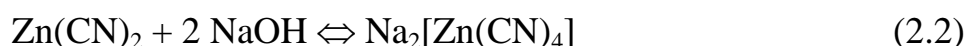
Як регулятор середовища під час флотування молібденових і свинцево-цинкових руд майже завжди використовують соду, що є більш дорогим реагентом, чим вапно. Це обумовлено тим, що вапно значною мірою депресує молібденіт і галеніт. Під час флотування сульфідної свинцево-цинкової руди як збирач використовують ксантогенати. Взаємодія ксантогенату з поверхнею сульфідних мінералів відбувається за адсорбції аніона ксантогената з утворенням міцного хімічного зв'язку з катіоном кристалевої ґратки мінералу, тобто з утворенням ксантогената металу.

Свинцеві та цинкові мінерали розділяються декількома методами. Найпоширенішим є метод, що заснований на застосуванні сполучення ціаніду натрію з цинковим купоросом у лужному (содовому) середовищі (вапно не засто-

совується через свою спроможність депресувати флотування галеніту). Депресія сфалериту таким сполученням реагентів відбувається внаслідок утворення в пульпі нерозчинного ціаніду цинку $Zn(CN)_2$ відповідно до реакції:



Слід зазначити, що коли є надлишок ціаніду, то створюється комплексна сіль, яка розчинюється у воді:



Ціанід цинку $Zn(CN)_2$ та комплексна сіль $Na_2[Zn(CN)_4]$ адсорбують на поверхні сфалериту з утворенням гідрофільної плівки, що запобігає взаємодію активатора та збирача із сфалеритом.

Замість ціаніду в сполученні з цинковим купоросом може використовуватися сульфат або тіосульфат натрію. Для депресії сфалериту застосовують ціанід натрію та цинковий купорос у співвідношенні 1 : 3.

По закінченні свинцевого флотування до пульпи додають мідний купорос, що є активатором сфалериту, оскільки іони міді заміщують іони цинку у поверхневому шарі мінералу з утворенням ковеліну Cu:

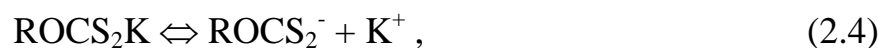


По завершенні активації ксантогенат буде спроможним до взаємодії головним чином не з катіонами цинку, а з катіонами міді, що їх замінили. Сполука ксантогенату з міддю, яка утворюється при цьому, є більш важко розчинною, чим його сполука з цинком. Тому закріплення ксантогенату на мінералах буде більш стійким. Легкість входження міді до кришталевої ґратки сфалериту пояснюється тим, що іонні радіуси міді та цинку є близькими один до одного, а

також наявністю більшої спорідненості сірки з міддю, чим з цинком. Хімічне закріплення ксантогенату на активованому сфалериті супроводжується утворенням диксантогениду в сорбційному шарі збирача, що приводить до ефективного флотування мінералу.

Якщо мідний купорос вводять до пульпи по завершенні процесу депресування сфалериту, то дія купоросу, що активує, полягає в зв'язуванні ціаніду в комплексні солі та утворенні плівки CuS . Щоб створити під час цинкового флотування середовище з $\text{pH} = 10 \dots 11$, до пульпи, окрім мідного купоросу, додають вапно в кількості $1,0 \dots 1,3$ кг/т.

У пульпі ксантогенат піддається дисоціації. У водяному середовищі ксантогенати дисоціюють на іони



де

R – вуглеводневий радикал, наприклад етил-, аміл-, бутил- і інші.

У кислому середовищі відбувається утворення ксантогенатної кислоти, що розкладається на сірководень, спирт і воду, тобто на сполуки, що не можуть гідрофобізувати поверхню мінералів. Тому ксантогенат доцільно використовувати в лужному чи слабкокислому середовищі за $\text{pH} > 4,5$. Присутність у пульпі збирача в молекулярній чи іонній формі буде змінювати форму сорбції на мінеральній поверхні та впливати на спроможність мінералу до флотування.

Відомо, що іонний добуток води за даної температури є величиною постійною:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = \text{const} = 10^{-14}. \quad (2.5)$$

Змінюванням лужності пульпи можна регулювати концентрацію важких металів у пульпі та впливати на жорсткість води.

Природна вода містить велику кількість іонів лужноземельних металів, а під час контакту води з рудою в ній неминуче з'являються іони, що входять до складу мінералів. Під час флотування сульфідних руд важких металів у воді з'являються катіони цих металів. Наявності катіонів буде сприяти спроможність розділених мінералів до флотування внаслідок їхньої адсорбції на поверхні часток руди. Окрім того, іони важких металів будуть зв'язувати аніон ксантогенату, підвищуючи тим самим непродуктивні витрати ксантогената.

Іони металу з іоном OH^- утворюють осади, що є важко розчиненими. Нижче подано добутки розчинності: $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 3,8 \cdot 10^{-3}$; $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 5,0 \cdot 10^{-12}$; $\text{Pb}(\text{OH})_2 = 6,8 \cdot 10^{-13}$; $\text{Zn}(\text{SO})_2 = 1,2 \cdot 10^{-17}$; $\text{Al}(\text{OH})_3 = 1,9 \cdot 10^{-33}$. Вони свідчать про те, що в лужному середовищі будуть легко депресувати мінерали заліза (пірит, піротин, арсенопірит, гематит, магнетит).

Регулювання рН пульпи є одним з головних засобів підвищення ефективності флотувального поділення руд.

Під час флотування сульфідів важких металів із ксантогенатами й іншими збирачами, що містять у полярній частині сірку, є критичне значення рН, яке визначає межу спроможності даного мінералу до флотування. Закріплення мінеральної частки на повітряному пухирці залежить від співвідношення концентрації іонів водню й іонів збирача в пульпі. Мінімумально необхідна концентрація збирача для повного флотування даного мінералу залежить від значення рН пульпи. Так, коли $\text{pH} = 6 \dots 9$, то флотування галеніту та молібденіту погіршується. Коли значення $\text{pH} < 12$, то спостерігається депресія всіх мінералів, тому що іони гідроксилу витісняють іон ксантогенату з поверхні мінералу.

Найбільшу стійкість до депресії лугами мають вторинні сульфідні міді: ковелін, борніт, халькозин та сфалерит, що активовані міддю. Під час відокремлювання сульфідів міді від сульфідів заліза, активованого сфалериту від сульфідів заліза, сульфідів міді та від піротину застосовують депресію лугами. Тому флотування сульфідних руд, як правило, ведуть у лужному середовищі.

Флотування проводять за схемами, поданими на рис.2.1 і 2.2, з використанням флотувальної машини (рис.2.3).

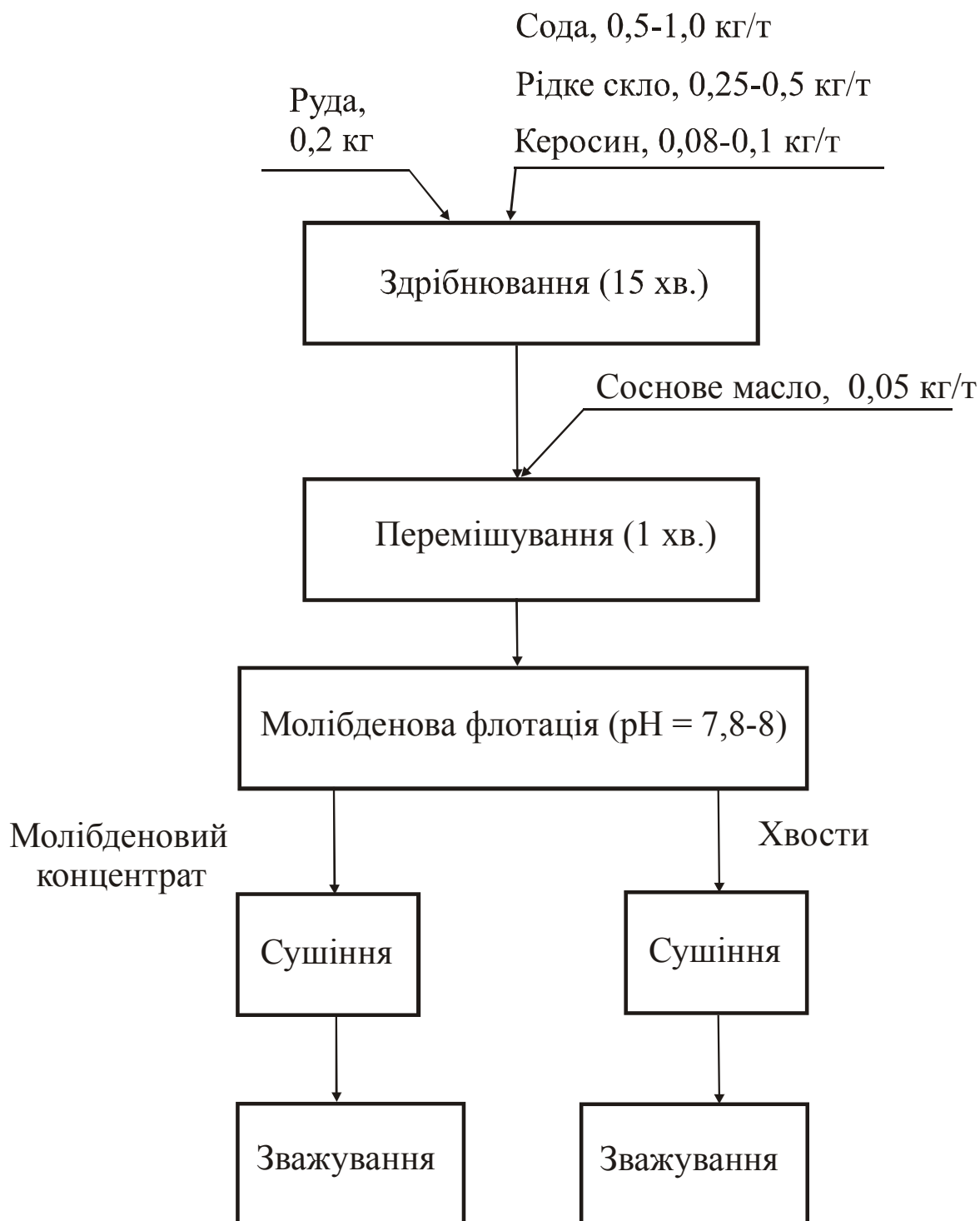


Рисунок 2.1 - Схема збагачення молибденової руди

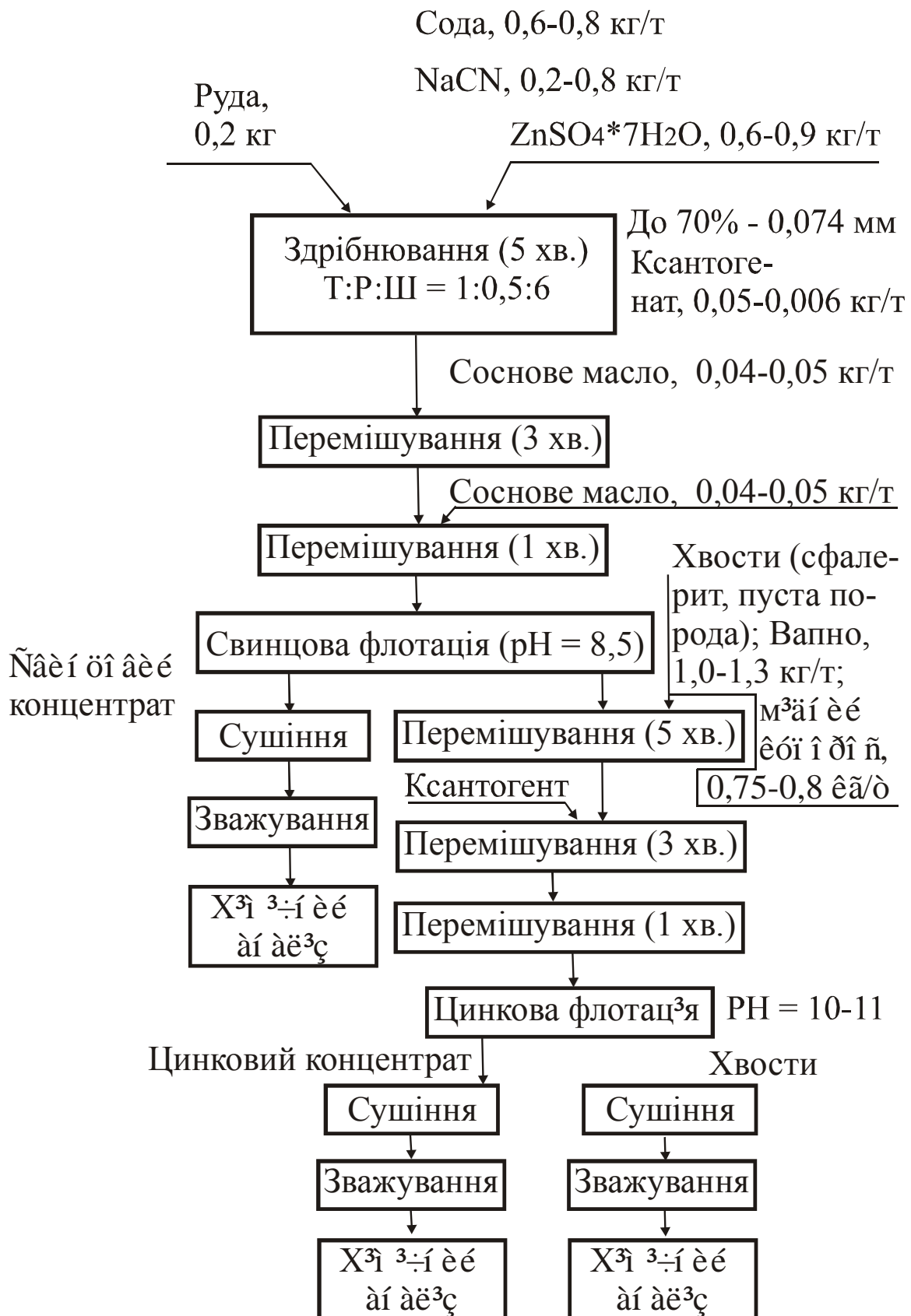
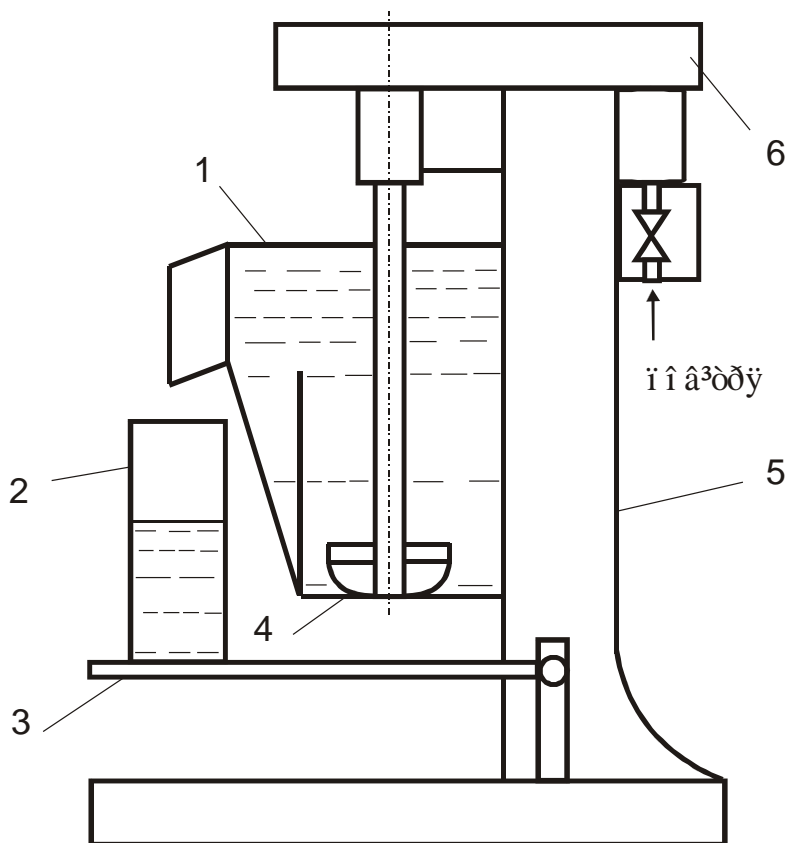


Рисунок 2.2 – Схема селективного флотування сульфідної свинцево-цинкової руди



1 - флотувальна камера; 2 - склянка; 3 - підставка;
 4 - імпелер; 5 - станина; 6 - мотор
 Рисунок 2.3 – Схема флотувальної машини

Порядок виконання роботи

- 1 Відбирають 50 г сульфідної руди.
- 2 Вибирають і складають схему флотування.
- 3 Розраховують і зважують необхідну кількість флотувальних реагентів.

$$q = \frac{m \cdot b}{10c}, \quad (2.6)$$

де

m - наважка руди, г;

b - задана витрата реагенту, г/т;

c - концентрація реагенту, %

4 Виконують процес флотування.

5 Знімають піну (концентрат), що утворюється під час флотування, за допомогою пінозйомника (хвости є камерним продуктом).

6 Висушують і зважують концентрат.

Витягування мінералів до концентрату, вихід концентрату, втрати концентрату з відвальними хвостами та вміст корисного компонента в концентраті розраховують з використанням рівняння балансу маси металу:

$$100 \cdot \alpha = \gamma_k \cdot \beta + (100 - \gamma_k) \cdot \theta , \quad (2.7)$$

де

α - вміст корисного компонента в руді, %;

γ_k - вихід концентрату, %;

β - вміст корисного компонента в концентраті, %;

θ - вміст корисного компонента в хвостах, %;

100% - кількість вихідної руди.

Вихід концентрату, %:

$$\gamma_k = \frac{\alpha - \theta}{\beta - \theta} \cdot 100 . \quad (2.8)$$

Витягування корисного компонента з концентрату, %:

$$\varepsilon = \frac{\gamma_k \cdot \beta}{\alpha} \cdot 100 . \quad (2.9)$$

Якщо вихід концентрату (γ_k) є невідомим, то

Таблиця 2.1. - Технологічні показники процесу флотації

Номер досліджу	Продукт	Вихід		Вміст, %		Витягування, %		Тривалість фло-тації, хвил.		рН фло-тації	
		г	%	Mo	Pb	Mo	Pb	молібде-нової	свинце-вої	молібде-нової	свинце-вої
1	Молибденовий концентрат										
	Свинцевий концентрат										
	Хвосты										
	Вихідна руда										
2	Молибденовий концентрат										
	Свинцевий концентрат										
	Хвосты										
	Вихідна руда										
3	Молибденовий концентрат										
	Свинцевий концентрат										
	Хвосты										
	Вихідна руда										

$$\varepsilon = \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{\alpha - \theta}{\beta - \theta} \cdot 100 . \quad (2.10)$$

Вміст корисного компонента у відвальних хвостах:

$$\theta = \frac{100 \cdot \alpha - \gamma_k \cdot \beta}{100 - \gamma_k} . \quad (2.11)$$

6 Результати роботи заносять до табл.2.1.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ МІДІ З РОЗЧИНІВ ЦЕМЕНТАЦІЄЮ

Ціль роботи:

- *провести процес осадження міді цементациєю;*
- *визначити залежність вмісту міді в розчині від константи швидкості кінетичного режиму та тривалості процесу цементациї*

Теоретичні відомості

Цементациєю називають окислювально-відновлювальний процес, що супроводжується іонизациєю та розчиненням металу, який є більш електронегативним, а також осадженням з розчину в еквівалентній кількості металу, який є більш електропозитивним. Для осадження з розчину якого-небудь металу необхідно до нього ввести так званий метал-цементатор, який повинний бути більш електронегативним, чим метал, що осаджують.

Щоб використовувати явище цементації для очищення розчину сульфату цинку, необхідно дотриматися такої обов'язкової умови: металом-цементатором може бути тільки цинк. В іншому випадку спостерігається розчинення металу-цементатору та забруднення розчину.

Очищення розчинів сульфату цинку від міді засновано на реакції, що протікає на поверхні цинкових зерен:



Цей процес можна ототожнити з роботою коротко замкнутого гальванічного елемента, де катодом є мідь, що осаджується, а анодом – цинк, що розчинюється. Швидкість цементації визначається значенням електричного струму, що, у свою чергу, залежить від різниці потенціалів катода й анода.

Металева мідь, що знаходиться в розчині іонів Cu^{2+} з активністю, яка дорівнює одиниці, має стандартний електродний потенціал +0,337 В. Катодна поляризація міді, що супроводжується реакцію відновлення



спочатку є порівняльно невеликою. По досягненні межового струму катодна поляризація швидко зростає, зі зменшенням концентрації іонів міді – вона також збільшується.

Цинковий електрод, що знаходиться в розчині своїх іонів Zn^{2+} з активністю, яка дорівнює одиниці, має стандартний потенціал -0,763 В. Його анодна поляризація, що супроводжується реакцію



спочатку теж є невеликою, але швидко збільшується по мірі пасивації аноду. Відносно змінювання концентрації цинку в розчині є незначним, тому зміщення потенціалу в позитивну сторону є порівняно малим.

Загальна електрорушійна сила (ЕРС) на початку процесу дорівнює різниці потенціалів міді та цинку: $0,337 - (-0,763) = 1,10$ В. Протягом цементації значення цієї різниці знижується внаслідок поляризації анода та катода, а також виникнення внутрішнього омичного опору плівки цементної міді, товщина якої увесь час збільшується.

Надалі відносний вміст іонів міді в катоді знижується, а вміст іонів цинку в аноді зростає. Це викликає зрушення поляризаційних кривих, тобто є зближення потенціалів катода й анода. До кінця процесу цементації внаслідок поляризації та збільшення внутрішнього опору елемента таке зрушення кривих стає значним. Процес лімітується хімічною поляризацією мідного електрода.

На початку процесу цементації, коли пари працюють за кінетичним режимом, а омичний опір є малим, швидкість його протікання підпорядковується рівнянню першого порядку:

$$k \cdot \tau \cdot s = \lg \frac{C_0}{C}, \quad (3.4)$$

де

k - константа швидкості, хв^{-1} ;

τ - тривалість цементації, хв ;

S – площа поверхні контакту, м^2 ;

C_0 - початкова концентрація міді в розчині, г/л ;

C – поточна концентрація міді в розчині, г/л .

Відповідно до рівняння (3.4) будують графік у координатах « $\lg C - \tau$ » з початком у точці $\tau = 0, C = C_0$.

Надалі в рівнянні (3.4) з'являється «гальмуючий» доданок, що обумовлений появою плівки цементної міді. Тому до кінця процесу цементації рівняння має вигляд:

$$k \cdot \tau \cdot s = \lg \frac{C_0}{C} - \beta \cdot (C_0 - C) , \quad (3.5)$$

де

β - константа.

Наведеному рівнянню відповідає монотонна положиста крива в координатах « $\lg C - \tau$ ».

З рівнянь (3.4) і (3.5) видно, що швидкість цементації залежить від площі поверхні контакту, концентрації іонів міді в розчині та від температури. Певний вплив також здійснює і вміст іонів цинку.

Визначення вмісту міді в розчині засноване на виділенні вільного йоду та його титруванні розчином тіосульфату натрію згідно до реакцій:



Як індикатор застосовують розчин крохмалю, який у присутності вільного йоду забарвлюється до синього кольору.

Порядок виконання роботи

1 В склянку місткістю 0,6...1,0 л заливають 0,5 л води, додають мідний купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) у кількості, що є необхідною для одержання заданої концентрації міді.

2 Під час розчинення підбирають необхідну інтенсивність механічного перемішування, що виключає аерацію, тому що насичення розчину киснем приведе до розчинення цементної міді та недостовірності результатів.

3 Розраховують потрібну (за завданням, див. Додаток Б) кількість цинкового пилу та зважують.

4 Визначають вміст міді за методикою, наведеною в Додатку В.

5 Включають механічну мішалку.

6 У відзначений (за секундною стрілкою) час подають цинковий пил.

7 Через одну хвилину відключають мішалку.

8 Після відстоювання протягом 0,5 хвилин відливають 10 мл розчину до колби з 10 мл йодистого калію, що є подкисленим 2...3 краплями сірчаної кислоти.

9 У відзначений час включають механічну мішалку та повторюють процес 3...4 рази.

10 Потім включають мішалку на 6...17 хвилин і відбирають останню пробу розчину. Загальна тривалість цементації не перевищує 20 хвилин.

11 Відповідно до завдання таким же чином проводять три досліди за різних режимів.

12 Виконують оброблення результатів усіх дослідів і будують графічну залежність змінювання вмісту міді в розчині від константи швидкості кінетичного режиму та тривалості процесу цементації. При цьому фактор поверхні враховується в значенні коефіцієнта K [$K = (C_0 - C_\tau/\tau)$].

13 Роблять висновки стосовно одержаних результатів.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСЛЮВАННЯ ЗАЛІЗА ПІРОЛЮЗИТОМ

Ціль роботи:

- провести процес окислювання заліза піролюзитом;
- визначити вплив температури та кислотності на ступінь окислювання заліза піролюзитом

Теоретичні відомості

Обпалені цинкові концентрати вміщують оксиди, сульфати, сульфіді та деякі інші сполуки металів типу феритів, силікатів і алюмінатів.

Під час обробки недогарка розчином сірчаної кислоти разом з цинком до розчину переходять домішки, що негативно впливають на електроліз розчинів сульфату цинку. В зв'язку з цим необхідним є очищення розчинів від зазначених домішок. Частково таке очищення відбувається під час нейтрального вилуговування, коли з розчину осаджують гідроксиди заліза, алюмінію, міді, миш'яку, сурми й інших металів. Нейтральне вилуговування засноване на тому, що виділення гідратів зазначених металів здійснюється за значеннями рН, що є більш низькими, чим рівноважне значення рН розчинення оксиду цинку. За активності іонів, що дорівнює одиниці, рівноважні значення рН утворення гідратів оксидів деяких металів є такими: Mg^{2+} - 8,4; Ni^{2+} - 7,1; Cd^{2+} - 7,0; Fe^{2+} - 6,7; Co^{2+} - 6,4; Zn^{2+} - 5,9; Cu^{2+} - 4,5; Al^{3+} - 3,1; Fe^{3+} - 1,6; Sb^{3+} - 1,2.

Під час гідролітичного очищення з розчину насамперед осаджуються ті метали, рН утворення гідратів яких є нижчим чим інших, та отже розчинність є меншою. Межа підвищення рН під час розчинення є обмеженою значенням рН осадження гідроксиду цинку та на практиці складає 5,6. Досягнення цього значення рН дозволяє перевести до осаду практично все тривалентне залізо, алюміній, миш'як, сурму та частку міді. Для повного осадження заліза перед нейтральним вилуговуванням його піддають піролізу киснем повітря. Окислювання заліза киснем повітря відбувається з помітною швидкістю лише

під час нейтрального вилуговування в розчинах, що вміщують іони міді. Окислювання піролюзитом (MnO_2) відбувається краще в кислому середовищі за реакцією:



На практиці залізо окислюється за кислотності 50...40 г/л сірчаною кислотою в спеціальних окислювальних баках.

Під час підвищення рН до 5,6 за допомогою оксиду цинку відбувається осадження головних сульфатів заліза типу $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$, тому що гідроксиди осаджуються тільки з розведених розчинів.

Порядок виконання роботи

- 1 Готують 0,5 л розчину сульфату двовалентного заліза з вмістом заліза 1...10 г/л (відповідно до завдання, див. Додаток Г).
- 2 Розраховують необхідну кількість піролюзиту (приклад його розрахунку див. Додаток Д) для окислювання всього заліза та зважують 100% теоретично необхідного.
- 3 Розчин нагрівають до заданої температури та засипають до нього піролюзит.
- 4 Хід процесу окислювання заліза контролюють (через кожні 0,5 хвилини) шляхом аналізу розчину на двовалентне залізо.
- 5 Коли вміст двовалентного заліза стає постійним, дослід припиняють.
- 6 Досліди проводять за умов, що зазначені в індивідуальному завданні.
- 7 Результати заносять до табл.4.1.

Таблиця 4.1 - Результати досліджень

Час початку дослід, с	Завантажено				Склад розчину, г/л		Примітка
	H_2O , мл	H_2SO_4 , г	FeSO_4 , г	MnO_2 , г	H_2SO_4	Fe^{3+}	

8 Будують залежність ступеня окислювання заліза піролюзитом від температури та кислотності розчину.

9 Роблять висновки щодо причин впливу різних факторів на окислювання заліза.

Лабораторна робота № 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ДВООКСИДУ ТИТАНУ

Ціль роботи:

- *провести процес одержання двооксиду титану;*
- *визначити ступінь витягування двооксиду титану*

Теоретичні відомості

Процес одержання двооксиду титану за допомогою сірчаноокислотного методу складається з численних операцій, головними з яких є:

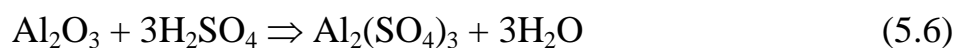
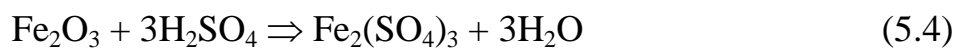
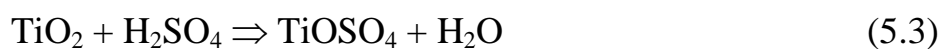
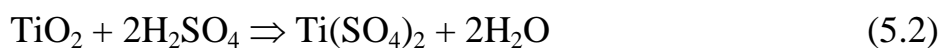
- розкладання сировини, що вміщує титан, сірчаною кислотою з одержанням розчину сульфатів титана й інших металів, що містяться в сировині;
- гідроліз розчину солей титану з утворенням тонкодисперсного продукту гідролізу;
- прожарювання продуктів гідролізу з одержанням двооксиду титану анатазної чи рутильної кристалічної структури.

Головним видом сировини, що вміщує титан, є ільменітові концентрати, що містять ільменіт FeTiO_3 , продукти вивітрювання - FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 , а також титанові шлаки.

Швидкість і ступінь розкладання сировини залежать від його мінералогічного складу, ступеня подрібнювання, концентрації та кількості сірчаної кислоти, а також температури обробки.

Під час розкладання сировини, що вміщує титан, розведеною сірчаною кислотою (з метою використання відхідної «гідролізної» кислоти), що має низьку температуру кипіння за атмосферним тиском, для достатньої повноти розкладання необхідно здійснити багатогодинну витримку реакційної суміші з підведенням теплоти ззовні. У цьому випадку сягають низького ступеня розкладання сировини. Під час розкладання сировини концентрованою сірчаною кислотою за атмосферним тиском температура реакційної суміші сягає 200...250 °С як результат розвитку екзотермічної реакції. Це дозволяє за малої тривалості процесу мати високого ступеня розкладання сировини.

Розкладання ільменітового концентрату сірчаною кислотою здійснюється за такими головними реакціями:



Під час розкладання ільменітового концентрату необхідно одержати розчин сульфатів, що є стабільним за температури 60...70 °С титану та не піддається мимовільному гідролізу з утворенням «диких зародків», при найбільшому ступені розкладання сировини, що містить титан, і найменшій витраті сірчаної кислоти. Цього сягають, коли кислотний фактор розчину знаходиться в межах 1,9...2,1, а концентрація сульфатів титану в розчині не менше ніж 120...130 г/л з перерахуванням на двооксид титану.

Кислотним фактором (F_k) є відношення кількості активної кислоти до вмісту в розчині солей титану з перерахуванням на двооксид титану:

$$F_k = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{TiO}_2}}, \quad (5.7)$$

де

$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ - кількість активної кислоти,

m_{TiO_2} - вміст солей титану з перерахуванням на двооксид титану.

Для середньої солі $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ значення даного фактора складає 2,450, а для титанілсульфату TiOSO_4 - 1,225.

Під час розкладання ільменітового концентрату за промислових умов застосовують сірчану кислоту з концентрацією 85...90 %. При цьому під дією теплоти, що має місце за проходженням реакції, здійснюється нагрівання реакційної маси приблизно до температури 230°C . За лабораторних умов через великі втрати теплоти через стінки склянки, де проводять розкладання, реакційну масу необхідно нагрівати, при цьому можна використовувати сірчану кислоту низької концентрації.

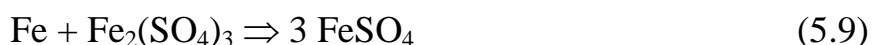
Стабільність розчинів сульфатів титану залежить від значення рН розчину: чим нижчим є рН (тобто вищою є концентрація іонів водню), тим більше стабільним є розчин. В свою чергу, значення рН, визначається кислотним фактором і концентрацією солей титану в перерахуванні на двооксид титану. Під час вилуговування одержанню максимальної концентрації солей титану перешкоджає значна кількість сульфату заліза у розчині, розчинність якого збільшується з підвищенням температури. Тому вилуговування проводять під час нагрівання розчину до температури $50...60^\circ\text{C}$ для створення в ньому межево можливого вмісту сульфату заліза (за більш високої температури є можливим мимовільний гідроліз).

Для одержання якісного двооксиду титану необхідно знизити вміст солей заліза в передгідролізному розчині до досягнення рівня фактора за залізом не більше ніж 0,8. Під фактором за залізом $F_{\text{за}}$ приймають відношення вмісту солей заліза з перерахуванням на залізо m_{Fe} до вмісту солей титану з перерахуванням на двооксид титану m_{TiO_2} :

$$F_{\text{за}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{TiO}_2}} \quad (5.8)$$

Проте перед тим як виділити сіль заліза з розчину, проводять відновлення чотиривалентного заліза (IV) до тривалентного (III). Це здійснюється для виключення можливості переходу заліза (III) в кристалеві ґратки двооксиду титану на стадії промивання продукту гідролізу (рН змінюється від 1 до 6) як результат випадіння гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до осаду (за рН = 4...5). Така умова виконується шляхом відновлення у розчині заліза (III), що є передгідролізним, до заліза (II). Гідроксид заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$ утворюється за рахунок подавання залізної стружки, коли рН складає 7...8

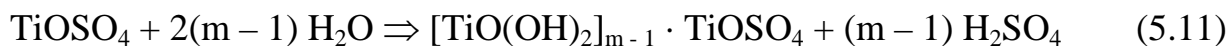
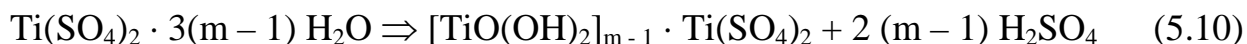
Під час відновлення заліза (III) до заліза (II) в кислому середовищі протікає така реакція



Солі заліза (II) можуть окислюватися киснем повітря до солей заліза (III). Для запобігання цього процесу одночасно з відновленням заліза (III) частково (3...5 г/л) відновлюють чотиривалентний титан до тривалентного, який є сильним відновлювачем.

Вміст солей заліза може бути знижено частковим виморожуванням - кристалізацією FeSO_4 у вигляді залізного купоросу $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ за температури 2...5 °С.

Гідроліз розчину солей титану протікає за реакціями:

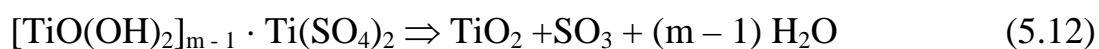


Розмір часток продукту гідролізу визначає розміри часток двооксиду титану, що одержують, тому гідроліз є самою складною та точною операцією. Необхідно забезпечити ретельне дотримання наведених далі режимів одержання «зародків» і проведення процесу гідролізу.

Як результат зазначеного процесу одержують осад продуктів гідролізу в матковому розчині, що містить сірчану кислоту, сульфати титану, що залишилися негідролізованими, та сульфати інших металів, які утворилися під час розкладання ільменітового концентрату. Цей матковий розчин, що називають гідролізною кислотою, здійснює пептизацію часток продукту гідролізу тим більше, чим вище в ньому концентрація сірчаної кислоти.

Промивання ведуть ретельно до повного відділення від маткового розчину.

Прожарювання продукту гідролізу з одержанням двооксиду титану протікає за реакцією:



Порядок виконання роботи

1 Розрахункову кількість 80%-ї сірчаної кислоти, яку визначають за методикою, що наведена у Додатку А, вливають до порцелянової склянки.

2 Встановлюють склянку на нагрівальний пристрій (електричну плитку), яку розташовано у витяжній шафі, та нагрівають кислоту до температури 110...120 °С.

3 Наважку (100 г) ільменітового концентрату всипають протягом 30...40 хвилин невеликими порціями з одночасним перемішуванням металевим шпателем, підтримуючи рівень температури 150 °С.

4 Не припиняючи перемішування плав піддають витримці протягом однієї години, руйнуючи металевим шпателем грудочки, що утворюються.

5 Одержаний плав у порцеляновій склянці розміщують у термостаті та за температури 190...200 °С піддають витримці протягом 30...60 хвилин.

6 Переносять плав до порцелянової склянки місткістю 400...500 мл.

7 Вливають розрахункову кількість води, що необхідна для вилуговування солей із плавом.

8 Порцелянову склянку з плавом і водою ставлять до «водяної лазні» та під час безперервного перемішування (за допомогою механічної мішалки) нагрівають суміш плавом з водою до температури 60 °С.

9 Вилуговування проводять протягом 1,0...1,5 годин, не припиняючи перемішування та підтримуючи постійними температуру та рівень рідини в склянці.

10 Суспензію, що є нагрітою до температури 50...60 °С, відфільтровують через лійку Бюхнера¹.

11 Розчин, що є відфільтрованим від шламу, заливають до порцелянової склянки місткістю 400...500 мл, розміщують у «водяній лазні», нагрівають до температури 60...70 °С, за цієї температури всипають до склянки 12...14 г кришталевої залізної стружки та здійснюють відновлення солей заліза (III) до солей заліза (II).

¹ Промивати залишок (шлам) водою на фільтрі не треба, тому що це приводить до втрати стабільності розчину та мимовільного гідролізу.

Відновлення розчину протікає швидко (протягом декількох хвилин), тому щоб уникнути великих втрат титану у вигляді солей титана (III) необхідно кожні 20...30 секунд контролювати процес відновлення за допомогою роданіду амонію на відсутність у розчині іонів тривалентного заліза. Для цього на фільтрувальний папір здійснюють нанесення крапель індикатора та поруч краплі робочого розчину, спостерігаючи за зникненням фарбування на межі злиття плям: роданід амонію утворює із солями тривалентного заліза розчин червоного кольору.

По припиненні створення червоного кольору розчину процес відновлення продовжують ще 3...4 хвилини для переведення невеликої частини чотиривалентного титану до тривалентного та зливають розчин до чистої порцелянової склянки, відокремлюючи його від стружки.

12 По завершенні відновлювання порцелянову склянку із розчином занурюють до суміші льоду із сіллю та охолоджують до температури $-2...-5$ С (при цьому колір розчину змінюється із жовто-коричневого на фіолетово-чорний).

13 Кристали залізного купоросу, що випали до осаду, швидко відфільтровують на лійці Бюхнера, після чого фактор за залізом повинний складати не більше ніж 0,3. При цьому концентрація солей титану підвищується до 130...150 г/л з перерахуванням на двооксид титану.

14 Відбирають до колби з круглим дном 50 мл розчину, випаровують його до 25...30 мл за температури $60...65$ °С. Потім концентрований розчин переносять до склянки та нагрівають на «водяній лазні» до температури 90 °С. В іншій склянці, що розташована на електричній плитці у витяжній шафі, нагрівають до кипіння 100 мл дистильованої води та під час безперервного перемішування вводять до киплячої води гарячий концентрований розчин сульфатів титана, здійснюючи їхній гідроліз.

15 Відокремлюють частки гідролізу від маткового розчину. Для полегшення фільтрації продукту гідролізу його коагулюють. З цією метою одержаний гідролізат розбавляють 4...5-кратним об'ємом дистильованої води, яку

нагрівають до температури 60 °С. Розведену суспензію згущують шляхом відстоювання, зливають обережно сифоном воду й осад відфільтровують.

16 Промивають осад гарячою дистильованою водою. Необхідно, щоб вода весь час покривала осад, тому що просмоктування через нього повітря може привести до окислювання двовалентного заліза до тривалентного з виділенням гідроксиду заліза до осаду. Промивання ведуть до відсутності в промивних водах іонів SO_4^{2-} .

17 Пастоподібний осад висушують за температури 105...110 °С.

18 Прожарюють осад у муфельній печі за температури 800...850 °С протягом 1,5...2,0 годин.

19 Одержаний осад охолоджують и подрібнюють. Далі його зважують і визначають витягування двооксиду титану, знаючи його вміст у наважці та кінцевому продукті.

20 Умови та результати дослідів і розрахунків заносять до табл.5.1.

Таблиця 5.1 – Умови та результати дослідів і розрахунків

Но- мер дос- ліду	Завантажено:				Кис- лот- ний фак- тор	Вміст двооксиду титану, г		Витя- гування двоок- сиду титану, %
	сірчаної кислоти, г	концентро- ваної сірча- ної кис- лоти, %	води, на вилугову- вання, мл	кон- цент- рату, г		у на- важ- ці,	у кінцевому продукті	
1								
2								
3								
4								
5								
6								

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ЦИНКУ З ВОДЯНОГО РОЗЧИНУ СУЛЬФАТУ ЦИНКУ

Ціль роботи:

- провести процес електролітичного осадження цинку з водяного розчину $ZnSO_4$;
- визначити вихід цинку за струмом і вплив головних технологічних факторів на його значення;
- визначити питому витрату електроенергії на проведення електролізу

Теоретичні відомості

Електролітичне осадження цинку з розчинів, що його вміщують, є важливою технологічною операцією у гідрометалургійному циклі, тому що на цій стадії одержують не тільки цинк, але також і відпрацьований електроліт, який використовують для вилуговування цинкового недогарку.

Цинк є одним з найбільш електронегативних важких кольорових металів [3]. Його стандартний потенціал складає $-0,762$ В. Внаслідок відносно великого значення струму обміну ($i_{об} = 1 \cdot 10^{-5}$ А/см²) відновлення цинку відбувається з малою катодною поляризацією. Можливість електрохімічного відновлення цинку з нейтральних і кислих розчинів обумовлена значною перенапругою виділення водню на цинку, що складає біля $-0,7$ В. Таким чином, під час електролізу цинку на катоді протікають два процеси: відновлення іонів цинку та відновлення іонів водню. Значення парціального струму, що йде на розряд кожного виду іонів, буде, у кінцевому рахунку, визначати вихід цинку за струмом.

Окремі та сумарна поляризаційні криві відновлення іонів цинку та водню зображено на рис.6.1. Вихід цинку за струмом на катоді визначається співвідношенням i_{Zn}/i_{Σ} . Як видно з рис.6.1, це співвідношення, а отже, і вихід цинку за струмом буде збільшуватися, коли щільність струму на катоді зростатиме (рис.6.2). Це пов'язане з тим, що катодна поляризація виділення водню на цинку значно вище, ніж поляризація виділення цинку на цинку.

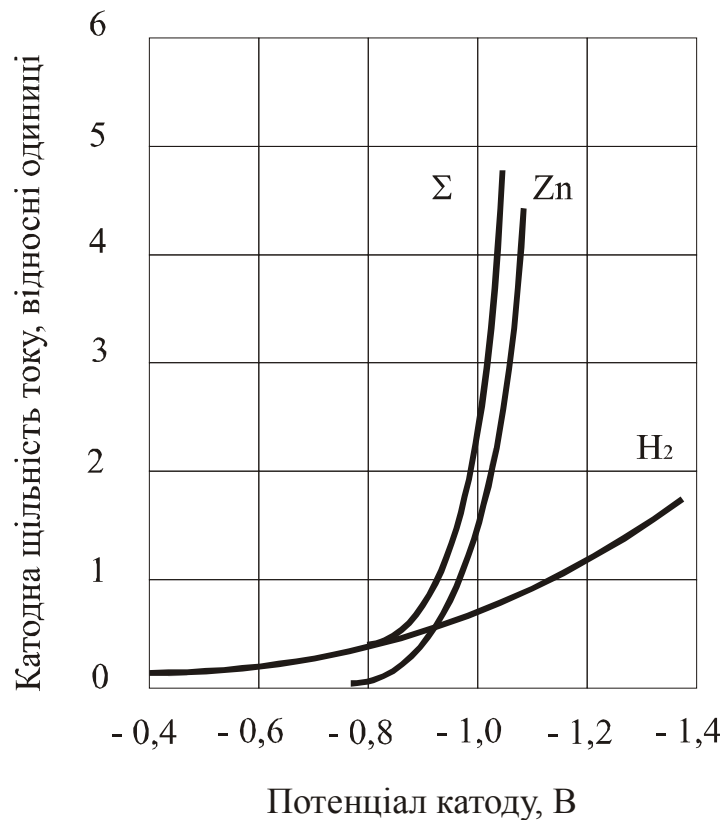
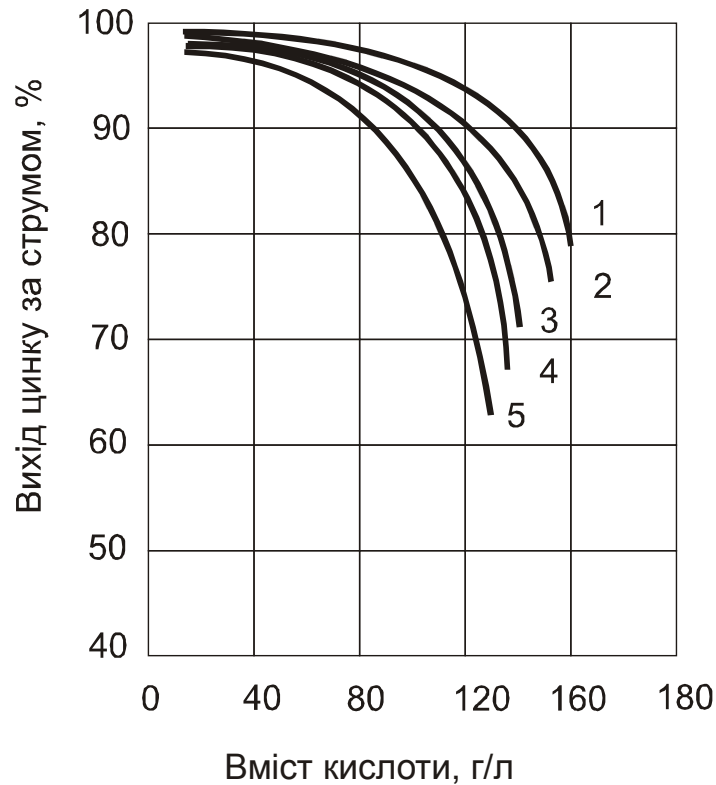


Рисунок 6.1 – Окремі та сумарна поляризаційні криві відновлення іонів цинку та водню

Підвищення температури електроліту приводить до зміщення поляризаційних кривих на електропозитивну сторону, причому для іонів водню зміщення є більш істотним, чим для іонів цинку. Тому співвідношення парціальних струмів змінюється на користь водню та приводить до зниження виходу цинку за струмом (рис.6.3).

Підвищення концентрації іонів цинку в розчині також супроводжується зміщенням поляризаційної кривої цинку на електропозитивну сторону та практично не впливає на положення поляризаційної кривої водню. Збільшення концентрації іонів водню в розчині приводить до зміщення поляризаційної кривої водню в електропозитивну сторону, не впливаючи при цьому на положення поляризаційної кривої цинку.

Тому збільшення концентрації іонів цинку в розчині підвищує вихід за струмом, а збільшення концентрації сірчаної кислоти - знижує його значення (рис.6.2. та 6.3).



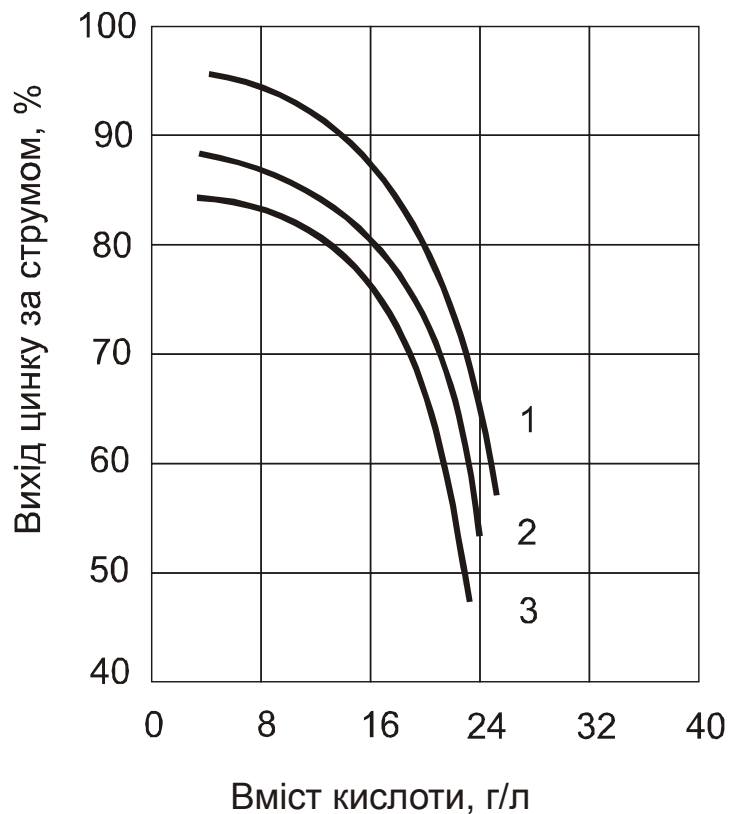
1 – 0,108 А/см²; 2 – 0,054 А/см²; 3 – 0,038 А/см²;
 4 – 0,027 А/см²; 5 – 0,011 А/см²

Рисунок 6.2 - Залежність виходу цинку за струмом від вмісту кислоти та щільності струму

Сірчаноокислий розчин, що надходить на електроліз цинку, попередньо очищають від ряду домішок. Вміст домішок в очищеному розчині не повинен перевищувати мг/л: германій – 0,1; сурма – 0,3; кобальт – 5,0; кадмій – 5,0; залізо – 30,0.

Оскільки потенціали розряду іонів більшості металів-домішок є більш позитивними, чим для цинку, іони цих металів відновлюються разом з цинком на катоді. При цьому відбувається забруднення катодного цинку цими домішками. Проте дія деяких домішок є більш небезпечною, що пов'язано не тільки із забрудненням цинку, а також із різким зниженням його виходу за струмом.

Домішки, що вміщуються в розчині, який надходить на електроліз, можна поділити на три групи.



1 – 20...30⁰С; 2 – 45...55⁰С; 3 – 75...85⁰С

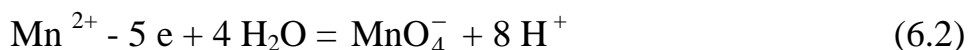
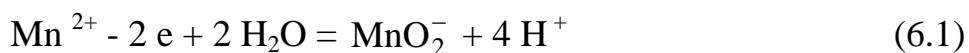
Рисунок 6.3 - Залежність виходу цинку за струмом від вмісту кислоти в розчині та температури розчину

До першої групи відносять катіони металів, що є більш електронегативними, чим цинк: алюміній, магній, калій, натрій і інші. Ці домішки не приймають участі у катодному процесі та не забруднюють цинк, що одержують.

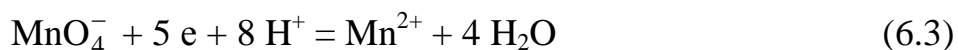
До другої групи домішок відносять катіони, потенціал яких більш позитивний, чим для цинку. Під час електролізу ці домішки переходять до катодного цинку. Коли концентрації домішок у розчині є малими, ступінь забруднення ними цинку буде невеликим. Проте деякі з них різко знижують вихід цинку за струмом. Домішки цієї групи підрозділяють на дві підгрупи. До першої підгрупи відносять домішки, перенапряга виділення водню на яких порівнянна чи більше, ніж на цинку. До їхнього числа відносять ртуть, свинець і кадмій. До другої підгрупи відносять домішки з незначною перенапрягою виділення водню на них (олово, сурма, мідь). Осаджуючись на катоді, ці домішки створюють осередки, на яких полегшується виділення водню. Осадження знач-

ної кількості таких домішок може не тільки припинити виділення цинку на катоді, а навіть привести до його розчинення.

До третьої групи домішок можна віднести катіони заліза та марганцю, а також аніони NO_3^- . Для цих домішок характерні окислювально-відновлювальні процеси, що приводять до непродуктивної витрати струму та знижують вихід цинку за струмом. Наприклад, іони Mn^{2+} на аноді можуть окислюватися:



На катоді іони MnO_4^- можуть відновлюватися:



Поверхнево-активні речовини - колоїдні чи складні органічні диполі, що є присутніми в розчині, - значною мірою паралізують шкідливий вплив домішок на вихід цинку за струмом.

Матеріалом аноду під час електролітичного осадження цинку є свинець. Коли відбувається анодна поляризація в сірчанокиислому розчині, то на свинцевому аноді спочатку протікає реакція:



стандартний потенціал якої складає $-0,3$ В. У цих розчинах сульфат свинцю є таким, що утворює на поверхні плівку, яка характеризується малою електропровідністю. Як результат виникнення плівки з великим перехідним опором здійснюється підвищується аноду потенціалу. Коли значення потенціалу сягає

+0,666 В, у порах PbSO₄ одержує розвиток процес, що підпорядковується реакції:



Двооксид свинцю закриває пори та процес окислювання цього металу припиняється. Потенціал продовжує змінюватися на електропозитивну сторону та по досягненні значення +1,629 В починає окислюватися сульфат свинцю за реакцією:



При цьому поверхня аноду покривається щільною плівкою PbO₂, яка має електронну провідність. Потенціал електроду при цьому сягає +1,658 В та на поверхні аноду починає протікати головна анодна реакція:



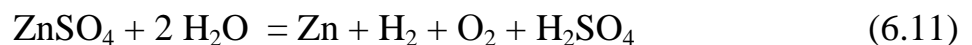
Таким чином, на катоді протікають реакції:



а на аноді



Сумарна реакція процесу:



Як результат протікання електролізу є збіднювання електроліту цинком і збагачування його сірчаною кислотою.

Ванни для електролітичного одержання цинку найчастіше виготовляють з дерева чи залізобетону й обшивають зсередини вінілпластом чи листовим свинцем.

Католи виготовляють з алюмінієвого листа марки А0 товщиною 6...8 мм. Для полегшення наступного звільнення катодів від цинкового осаду на краї катодів надягають дерев'яні чи гумові накладки. Аноди відливають із свинцю чистотою 99,99% з добавкою 1% срібла.

Електролізні ванни обладнані патрубками для подавання та зливання розчину. Швидкість циркуляції розчину залежить від вихідної концентрації цинку в розчині та сили струму на ванні.

Температура електроліту не повинна перевищувати +45⁰С. Оскільки процес електролізу супроводжується значним виділенням теплоти, в торці ванни встановлюють водяний охолоджувач (іноді застосовують централізоване охолодження електроліту).

Умови проведення електролізу підтримують такі:

- катодна щільність струму - 0,029...0,10 А/см²; (концентрація іонів цинку в розчині, що надходить на електроліз - 100...225 г/л);
- концентрація іонів цинку в розчині, що відходить з ванни - 45...60 г/л;
- концентрація сірчаної кислоти у відпрацьованому розчині - 90...270 г/л.

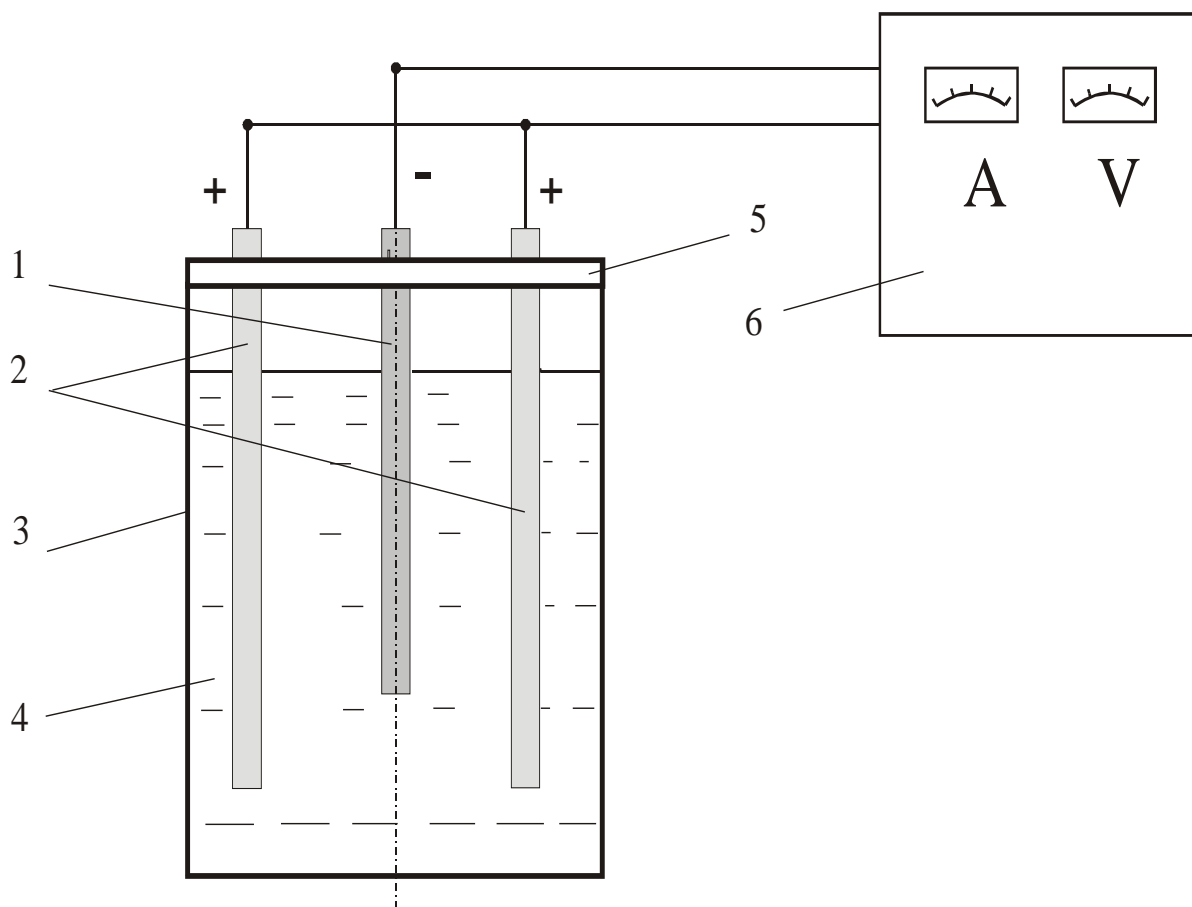
Порядок проведення роботи

- 1 Збирають установку відповідно до рис.6.4.
- 2 Готують розчин електроліту відповідно до завдання викладача.
- 3 Заповнюють хімічну склянку розчином електроліту та катод, що попередньо зважений, встановлюють на рамку.

4 Витягують катод з розчину та, користуючись мокрим слідом, обчислюють площу його робочої частини. Повертають катод до вихідного положення та встановлюють необхідну міжелектродну відстань.

5 Знаючи значення катодної щільності струму та площу робочої частини катода, обчислюють силу струму електролізу.

6 Включають живлення електролізера, відзначивши момент початку досліді.



1 - катод; 2 - аноди; 3 – хімічна склянка; 4 - електроліт;
5 - рамка; 6 - блок живлення

Рисунок 6.4 - Схема установки для електролітичного осадження цинку

7 Здійснюють процес електролізу протягом заданого часу та через кожні п'ять хвилин фіксують показання амперметра (A) і вольтметра (V) та вимірюють температуру розчину.

8 Відключають живлення, демонтують установку, витягують катод з розчину, промивають його проточною водою, висушують і зважують.

9 Визначають вихід цинку за струмом і питому витрату електроенергії в цьому досліді.

10 Повторюють експеримент 2-3 рази (див. пункти 1-9) за інших значень фактора, що досліджують. Результати вимірів заносять до таблиці.

11 Будують графік залежності виходу цинку за струмом від фактора, що досліджують, і роблять висновки з роботи.

Примітка: значення міжелектродної відстані, щільність струму на катоді, концентрацію іонів цинку у розчині електроліту, температуру розчину, тривалість процесу електролізу, умови перемішування електроліту задає викладач.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексна переробка медного и никелевого сырья. – М.: Металлургия, 1988. – 282 с.
2. Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С. Металлургия меди, никеля и кобальта. – М.: Металлургия, 1977. – Ч. II. – 264 с.
3. Севрюков Н.Н., Кузьмин Б.А., Челищев Е.В. Общая металлургия. – М.: Металлургия, 1976. – 568 с.
4. Полькин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных и редких металлов. – М.: Недра, 1975. – 461 с.
5. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. – М.: Металлургия, 1985. – 263 с.
6. Фоменко Т.Г. Гравитационные процессы обогащения полезных ископаемых. – М.: Недра, 1966. – 317 с.
7. Кизельватер Б.В. Теоретические основы гравитационных процессов обогащения руд. – М.: Недра, 1979. – 413 с.

ДОДАТОК А

Оформлення звіту з лабораторних робіт

Для всіх лабораторних робіт даної дисципліни виконують одного титульного листа. На ньому вказують міністерство - **Міністерство освіти і науки України**, найменування академії - **Запорізька державна інженерна академія**, кафедри - **кафедра металургії кольорових металів**. У центрі листа вказують назву - **звіт з лабораторних робіт за курсом «Теоретичні основи електromеталургійних процесів»**. Нижче назви вказують керівника робіт і виконавця. Внизу листа – назва міста і рік виконання робіт.

Звіт з лабораторних робіт, що виконують на стандартних аркушах формату А4, повинний мати такі розділи:

1. Короткий теоретичний опис процесу. Опис технології та технологічних режимів.

2. Опис схеми установки й основних її вузлів.

3. Методику проведення експерименту, тобто послідовність виконання операцій під час його виконання.

4. Результати експерименту. Вказують вихідні дані; результати спостережень і вимірювань; всі результати обчислень і формули, за якими їх виконували. Кожна таблиця повинна мати порядковий номер, що складається з двох чисел: перше – вказує номер лабораторної роботи; друге – порядковий номер таблиці у цій роботі. Найменування таблиці вказують за номером (через дефіс).

Якщо лабораторна робота вміщує елементи досліджень, її результати, окрім таблиць, подають як графіки. Графіки виконують на міліметровому папері та наклеюють на аркуш звіту. Найменування графіка розташовують за ним (через дефіс). Нумерацію графіків (аналогічно нумерації таблиць) приводять під графіками.

5. Висновки.

Всі сторінки звіту нумерують унизу, посередині. Титульний лист під час нумерації враховують, але номер на ньому не проставляють.

ДОДАТОК Б

Індивідуальні завдання до лабораторної роботи “Дослідження процесу осадження міді з розчину цементацією”

Номер завдання	Номер досліду	Температура, °С	% цинкового пилу до теоретично необхідного на осадження міді	Фракція цинкового пилу, мм	Вміст міді, г/л
1	1	20	60	0...1	5
	2	50	60		
	3	70	60		
2	1	20	80	0...1	5
	2	40	80		
	3	60	80		
3	1	30	50	0...1	5
	2	60	50		
	3	80	50		
4	1	50	50	0...1	5
	2	50	70		
	3	50	90		
5	1	50	70	+0,47	5
	2	50	70	+0,30	5
	3	50	70	-0,074	5
6	1	30	50	+0,47	7
	2	30	80		7
	3	30	120		7
7	1	30	80	0...1	1
	2	30	80		4
	3	30	80		7
8	1	40	40	0...1	4
	2	40	80		4
	3	40	100		4
9	1	60	50	0...1	6
	2	60	100		6
	3	60	150		6
10	1	40	40	+0,47	4
	2	40	40	+0,30	4
	3	40	40	-0,074	4

ДОДАТОК В

Визначення концентрації міді в розчині

1 До колби доливають 10 мл розчину йодистого калію, підкисляють двома-трьома краплями сірчаної (1:1) кислоти.

2 Додають 10 мл розчину, що досліджується. Залежно від кількості йоду, що виділяється, цей розчин офарблюється до жовтого або коричневого кольору.

3 Під час інтенсивного перемішування суміш титрують розчином тіосульфату (20 г/л) до жовтуватого відтінку.

4 Додають розчин крохмалю. Продовжують титрувати до переходу темного забарвлення на молочно-біле.

5 Вміст міді, г/л, визначають за рівнянням:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{1000 T \cdot V}{A}, \quad (\text{B.1})$$

де

T - титр розчину тіосульфату щодо міді;

$$T_{\text{Cu}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot E_{\text{Cu}}}{1000} \quad (\text{B.2})$$

$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - концентрація тіосульфату натрію, г/л;

E_{Cu} - грам-еквівалент міді;

V - загальний об'єм тіосульфату, що витрачається на титрування, мл;

A - об'єм проби, мл.

ДОДАТОК Г

Індивідуальні завдання до лабораторної роботи “Дослідження процесу окислювання заліза піролюзитом”

Номер завдання	Вміст, г/л	Кислотність, г/л	Витрата MnO ₂ , % до теоретично необхідного	Температура, °С
1	2	5	60	60
2	2	10	80	60
3	2	15	100	60
4	3	0	100	60
5	3	15	60	20
6	3	15	80	40
7	3	15	100	60
8	3	15	100	80
9	3	30	60	60
10	3	30	80	60
11	3	30	100	60
12	4	10	60	60
13	4	10	80	60
14	4	10	100	60
15	4	20	100	30
16	4	20	100	50
17	4	20	100	70
18	5	1	100	20
19	5	1	100	60
20	5	1	100	80
21	5	5	80	60
22	5	5	100	60
23	5	15	60	60
24	5	15	80	60
25	5	15	100	60
26	5	20	60	50
27	5	20	80	50
28	5	20	100	50
29	5	30	60	60
30	5	30	80	60
31	5	30	100	60
32	5	40	60	60
33	5	40	80	60
34	5	40	100	60

ДОДАТОК Д

Приклад розрахунку кількості піролюзиту

- 1 Відповідно до завдання готують розчин, що має кислотність 3 г/л Fe^{2+} .
- 2 Під час окислювання заліза потрібно додати сірчану кислоту (H_2SO_4) з розрахунку 10 г/л.
- 3 Для готування 0,5 л потрібного розчину необхідно мати 1,5 г заліза або $(1,5 \cdot 151,8 / 55,8)$ 4,05 г FeSO_4 .
- 4 Для окислювання 1,5 г Fe^{2+} слід мати $(1,5 \cdot 87,0 / 112,0)$ 1,16 г MnO_2 або з урахуванням 60% теоретично необхідного: $1,16 \cdot 0,6 = 0,7$ г MnO_2 .
- 5 Для досягнення заданої кислотності слід додати 5 мл кислоти з концентрацією 1000 г/л (або 1 г/мл). Таким чином, необхідно приблизно в 300 мл води та 5 мл сірчаної кислоти розчинити 4,05 г FeSO_4 та по завершенні цього додати води до загального об'єму розчину 0,5 л.

Визначення вмісту тривалентного заліза в розчині

- 1 Відбирають 10 мл розчину, що досліджують, до колби місткістю 200 мл.
- 2 Додають 100 мл гарячої води, 10 мл буферного розчину з рН 1...2 та 6...8 крапель індикатора сульфосаліцілової кислоти.
- 3 Колбу залишають на 3...5 хвилин для повного проходження реакцій.
- 4 Титрують розчин, що досліджують, 0,1 Н розчином трилону Б до змінювання лілового кольору на жовтий.
- 5 Вміст тривалентного заліза визначають за формулою:

$$\text{Fe}^{3+} = \frac{1000 T \cdot A}{B}, \quad (\text{Д.1})$$

де

T - титр трилону Б за залізом, $T = 0,034$ г/см³;

A - об'єм розчину трилону Б, що витрачений на титрування, мл;

B - об'єм проби, мл.