

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

Запорізька державна інженерна академія



**І.Ф.Червоний
І.Є. Лукошніков
Г.В. Карпенко
Д.О. Листопад**

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Методичні вказівки до проведення лабораторного практикуму

*для студентів ЗДІА
спеціальності 6.050401 “Металургія кольорових металів”,
“Обробка металів тиском”,
“Металургія чорних металів”,
спеціалізації 6.040106 “Екологія, охорона навколишнього
середовища та збалансоване
природокористування”*

Запоріжжя - 2012

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Запорізька державна інженерна академія

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Методичні вказівки до проведення лабораторного практикуму

*для студентів ЗДІА
спеціальності 6.050401 “Металургія кольорових металів”,
“Обробка металів тиском”,
“Металургія чорних металів”,
спеціалізації 6.040106 “Екологія, охорона навколишнього
середовища та збалансоване
природокористування”*

*Рекомендовано до видання
на засіданні кафедри МКМ,
протокол № 12 від 25.01.2012р.*

Металургія кольорових металів. Методичні вказівки до проведення лабораторного практикуму для студентів ЗДІА спеціальності 6.050401 “Металургія кольорових металів”, “Обробка металів тиском”, “Металургія чорних металів”, спеціалізації 6.040106 “Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування” / Укл.: І.Ф. Червоний, І.Є. Лукошніков, Г.В. Карпенко, Д.О. Листопад. – Запоріжжя, 2012. – 58 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: ***І.Ф. Червоний, професор***

І.Є. Лукошніков, доцент

Г.В. Карпенко, асистент

Д.О. Листопад, асистент

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

професор І.Ф. Червоний

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	21
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСЛЮВАННЯ ЗАЛІЗА ПРОЛЮЗИТОМ	25
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ВИПАЛЮВІЮВАННЯ СВИНЦЕВОГО КОНЦЕНТРАТУ	27
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6 ДОСЛІДЖЕННЯ ВИПАЛЮВІЮВАННЯ ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТУ	33
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7 ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ЦИНКУ З ВОДЯНОГО РОЗЧИНУ ЙОГО СУЛЬФАТУ	37
ДОДАТОК А	46
ДОДАТОК Б	47
ДОДАТОК В	48
ДОДАТОК Г	49
ДОДАТОК Д	50
ДОДАТОК Е	51
ДОДАТОК К	52
ЛІТЕРАТУРА	54

ВИВЧЕННЯ РОБОТИ КОНЦЕНТРАЦІЙНОГО СТОЛУ

Ціль роботи:

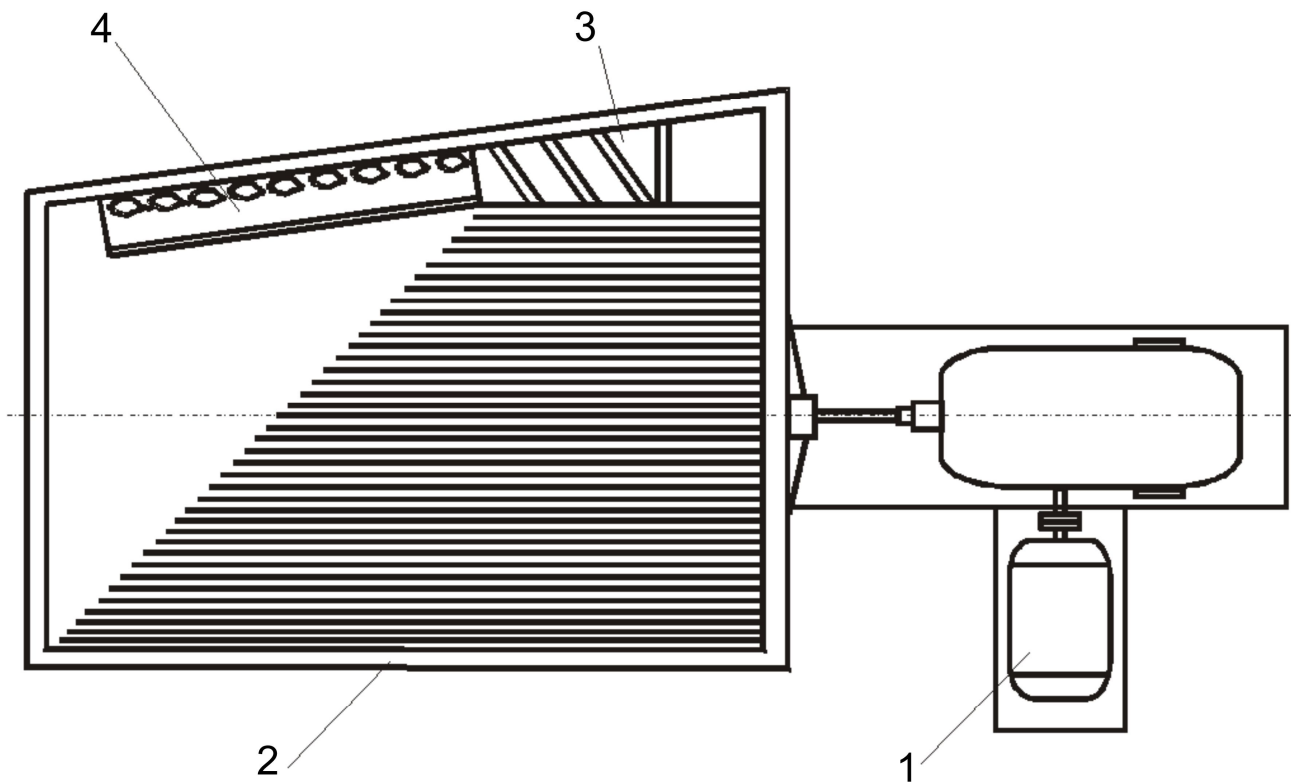
- вивчити конструкцію лабораторного концентраційного столу та принципи регулювання процесу концентрації;
- дослідити вплив деяких факторів на ефективність збагачення різних матеріалів

Теоретичні відомості

Збагачення на концентраційному столі пов'язано 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 класифікація її в гідравлічних класифікаторах. Після проведення 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, чим 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 розташований в однієї зі сторін деки, надає зворотно-поступальний рух її горизонтальній площині. Дека столу рухається диференційно, тобто вона має мінімальну швидкість на початку переднього ходу та максимальну швидкість - у його кінці; при зворотному русі дека має максимальну швидкість на початку ходу та мінімальну швидкість - наприкінці. Поперечним напрямком деки подають змивальну воду.



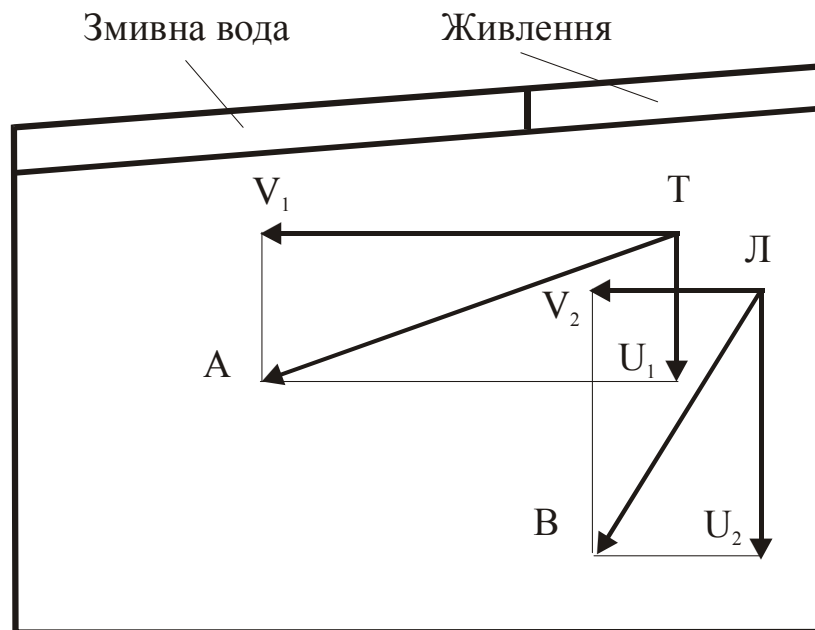
1 – електродвигун; 2 – дека; 3 – жолоб для пульпи; 4 – жолоб для води

Рисунок 1.1 – Концентраційний стіл

Процес збагачення на концентраційному столі відбувається таким чином. Пульпа надходить до приймальної шухляди, що 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 уздовж деки столу. Як результат зворотно-поступального диференційного руху столу мінеральні зерна переміщуються вперед повздовжнім напрямком деки, причому зерна більшої щільності рухаються вперед 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 поперечним напрямком деки будуть переміщуватися швидше, ніж зерна більшої щільності.

Під впливом 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 уздовж столу з різною швидкістю. Швидкість переміщення зерна більшої щільності більше ніж швидкість переміщення зерна меншої щільності, тобто $V_1 > V_2$. Швидкість переміщення важкого зерна під дією змивальної води, навпаки, буде менше 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, у 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. Після пояснення викладачем конструкції концентраційного столу кожна бригада студентів знайомиться з порядком 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. Розділяють суміш мінералів на концентраційному столі й одержують концентрати та хвости.

Таблиця 1.1 – Вихідні параметри процесу, що досліджують

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

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

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

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

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 β_k - вміст цінного мінералу в концентраті, %;

α - вміст цінного мінералу у вихідній суміші, %.

Втрати цінного мінералу з хвостами визначають таким чином:

- вихід хвостів

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

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

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

звідки

$$\beta_{XB} = \frac{\alpha \cdot 100 - \beta_k \cdot \gamma_k}{\gamma_{XB}} \quad (1.9)$$

- втрати з хвостами

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

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

$$\eta = \frac{\varepsilon_k - \gamma_k}{100 - \alpha} \cdot 100 , \quad (1.11)$$

де ε_k - витягування цінного компонента, %.

Ступінь збагачення (i) розраховують за формулою:

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

Результати дослідів і розрахунків подають у вигляді табл.1.1. та у загальних висновках.

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 заснований на розходженні фізико-хімічних властивостей мінералів і їхньої спроможності змочуватися водою.

Для здійснення процесів флотування до пульпи, що являє собою суміш руди, яка є тонко подрібненою, з водою, завантажують флотувальні реагенти, для змінювання ступеню 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, впливають 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 част-

ки), 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, придатних для подальшої металургійної переробки.

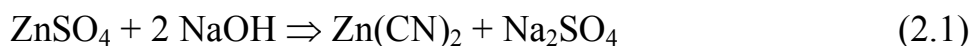
Найбільш розповсюдженим молібденовим мінералом є молібденіт MoS_2 . Він має типову шарувату кристалеву структуру та під час подрібнювання легко розщеплюється на лусочки із досконалою спайністю. Ці лусочки погано змочуються водою та легко змочуються маслом, тому збирачами для молібденіту

служать вуглеводні (гас, 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.

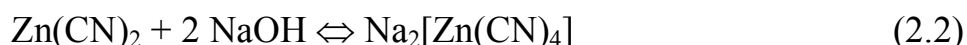
До реагентів - регуляторів середовища - відносять луги: NaOH, Ca(OH)₂, соду Na₂CO₃ та кислоти: сірчану H₂SO₄, плавикову HF та соляну HCl.

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 ксантогената з поверхнею сульфідних мінералів відбувається за адсорбції аніона ксантогената з утворенням міцного хімічного зв'язку з катіоном кришталевої ґратки мінералу, тобто з утворенням ксантогената металу.

Свинцеві та цинкові мінерали розділяються декількома методами. Найпоширенішим є метод, заснований на застосуванні сполучення ціаніду натрію з цинковим купоросом у лужному (содовому) середовищі (вапно не застосовується через свою дію депресування на 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.

Після закінчення свинцевого флотування до пульпи додають мідний купорос - активатор сфалериту, оскільки іони міді заміщують іони цинку у поверхневому шарі мінералу з утворенням ковеліну Cu :



Після активації ксантогенат буде спроможним вже до взаємодії головним чином не з катіонами цинку, а з катіонами міді, що їх замінили. Сполука ксантогената з міддю, що утворюється при цьому, є більш важко розчиненою, чим сполука з цинком. Тому закріплення ксантогенату на мінералах буде більш стійким. Легкість входження міді до кристалевої 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 ксантонената на активованому сфалериті супроводжується утворенням диксантогениду в сорбційному шарі збирача, що приводить до ефективного флотування мінералу.

Якщо мідний купорос вводять до пульпи після того, як сфалерит вже був депресований ціанідом, то дія купоросу, що активує, полягає в зв'язуванні ціаніду в комплексні солі й утворенні плівки CuS . Щоб створити під час цинкового флотування середовище з $pH = 10...11$, до пульпи, окрім мідного купоросу, додають вапно в кількості 1,0...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 важких 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: $\text{Fe}(\text{OH})_3 = 3,8 \cdot 10^{-3}$; $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 5,0 \cdot 10^{-12}$; $\text{Pb}(\text{OH})_2 = 6,8 \cdot 10^{-13}$; $\text{Zn}(\text{SO})_2 = 1,2 \cdot 10^{-17}$; $\text{Al}(\text{OH})_3 = 1,9 \cdot 10^{-33}$, - які свідчать про те, що в лужному середовищі будуть легко депресуватися мінерали заліза (пірит, піротин, арсенопірит, гематит, магнетит).

Регулювання pH 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, що визначає межу спроможності даного мінералу до флотування. Закріплення мінеральної частки на повітряному пухирці залежить від співвідношення концентрації іонів водню й іонів збирача в пульпі. Мінімально необхідна концентрація збирача для повного флотування даного мінералу залежить від значення рН пульпи. Так, коли рН = 6...9, то флотування галеніту та молібденіту погіршується. Коли значення рН < 12, то спостерігається депресія всіх мінералів, тому що іони гідроксилу витісняють іон ксантогената з поверхні мінералу.

Найбільшу стійкість до депресії лугами мають вторинні сульфіди міді: ковелін, борніт, халькозин та сфалерит, що активований 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).

Порядок виконання роботи

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

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

де m - наважка руди, г;

b - задана витрата реагенту, г/т;

c - концентрація реагенту, %.

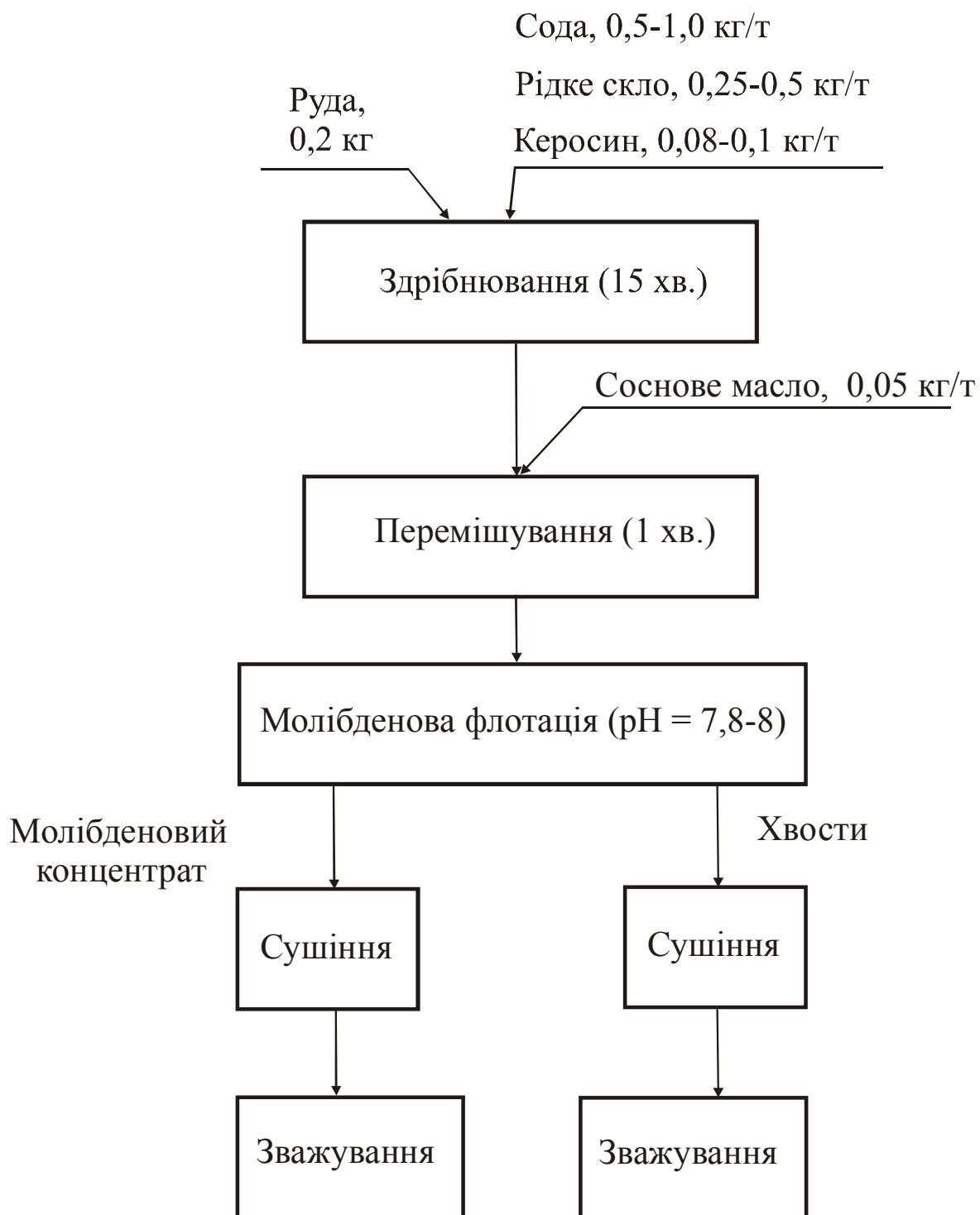


Рисунок 2.1 – Схема збагачення молібденової руди

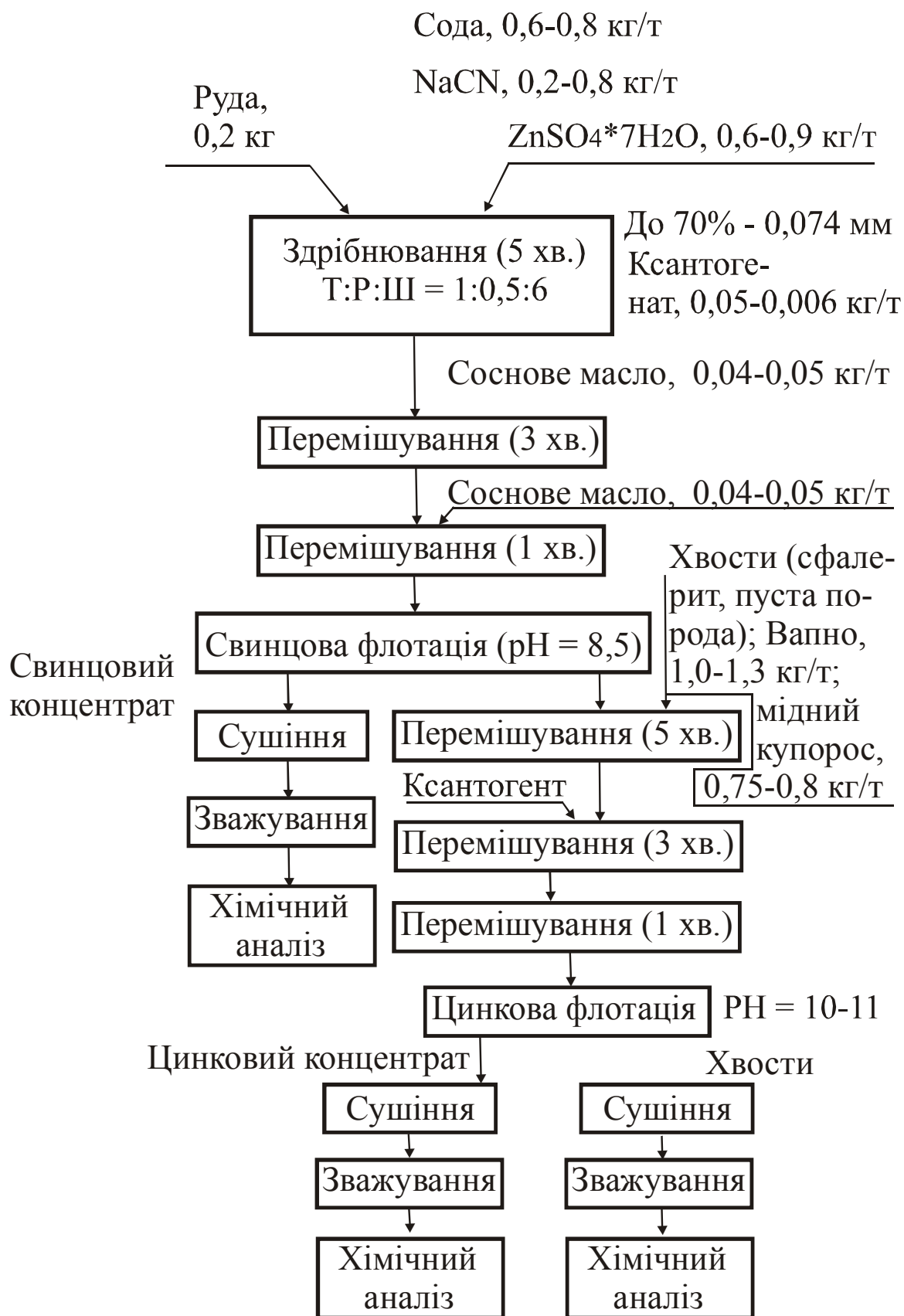
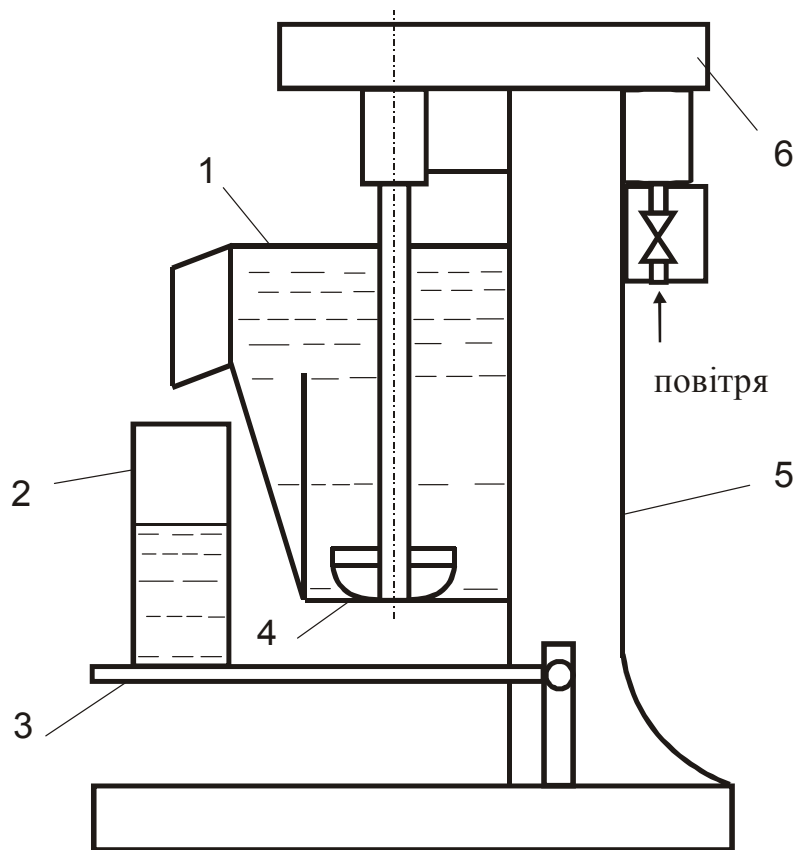


Рисунок 2.2 – Схема селективного флотування сульфідної свинцево-цинкової руди



1 – флотувальна камера; 2 – склянка; 3 – підставка; 4 – імPELLер; 5 – станина; 6 – мотор

Рисунок 2.3 – Схема флотувальної машини

4. Виконують процес флотування.

5. Знімають піну (концентрат), що утворюється під час флотування, за допомогою пінозйомника (хвостини 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 є невідомим, то

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

Вміст корисного компонента у відвальних хвостах:

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

6. Результати роботи висвітлюють у загальні висновки.

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 іонізацією та розчиненням більш електронегативного металу, а також осадженням з розчину в еквівалентній кількості більш електропозитивного металу. Для осадження з розчину якого-небудь металу необхідно в розчин ввести так званий метал-цементатор, який повинний бути більш електро-негативним, чим метал, що осаджують.

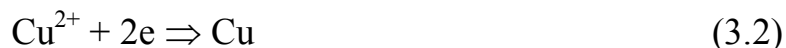
Щоб використовувати явище цементациї для очищення розчину сульфату цинку, необхідно дотриматися такої обов'язкової умови: металом-цементатором може бути тільки цинк. В іншому випадку спостерігається розчинення металу-цементатору та забруднення розчину.

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, у якому катодом є мідь, що осаджується, а анодом – цинк, що розчиняється. Швидкість цементациї визначається значенням електричного струму, що у свою чергу залежить від різниці потенціалів катода й анода.

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



спочатку є порівняльно невеликою. По досягненні межового струму катодна поляризація швидко зростає, зі зменшенням концентрації іонів міді - 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 реакцією:



спочатку теж є невеликою, але швидко збільшується по мірі пасивації аноду. Відносне 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 ця різниця 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 католіті знижується, а вміст іонів цинку в аноліті зростає. Це викликає зрушення поляризаційних кривих, потенціали катода й анода зближуються. До кінця процесу цементації зрушення кривих стає значним внаслідок поляризації та збільшення внутрішнього опору елемента. Процес лімітується хімічною поляризацією мідного електрода.

На початку процесу цементації, коли пари працюють за кінетичним режимом, а омичний опір є малим, швидкість її 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:

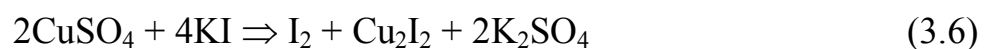
$$k \cdot \tau \cdot s = \lg \frac{C_0}{C} - \beta \cdot (C_0 - C), \quad (3.5)$$

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 в синій колір.

Порядок виконання роботи

1. В склянку місткістю 0,6...1,0 л заливають 0,5 л води, вносять 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 результати всіх 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 коефіцієнту K [$K = (C_0 - C_t/\tau)$].
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, які 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, 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 цієї величини 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 йде з помітною швидкістю лише під час нейтрального

вилуговування в розчинах, що вміщують іони міді. Окислювання піролюзитом (MnO_2) йде 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 (50...100% теоретично необхідного).
3. Розчин нагрівають до заданої температури та засипають у нього піролюзит.
4. Хід 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. Будуєть залежність ступеню окислювання заліза піролюзитом від температури та кислотності розчину.
9. Роблять висновки щодо причин впливу різних факторів на окислювання заліза.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИПАЛЮВАННЯ СВИНЦЕВОГО КОНЦЕНТРАТУ

Ціль роботи:

- вивчити процес випалювання свинцевого концентрату;
- визначити залежність ступеню десульфуризації свинцевого концентрату від температури та тривалості випалювання, а також витрати кварцового та вапняного флюсів

Теоретичні відомості

Свинець у концентратах знаходиться в сульфідній формі. Безпосереднє відновлення сульфїду свинцю вуглецем або оксидом вуглецю неможливе навіть за температури до 1400°C . У той же час оксид свинцю дуже легко відновлюється вже за температури 160°C навіть у атмосфері, що є слабо відновлювальною. Тому основну кількість свинцю із сульфідних концентратів одержують за класичною схемою: «агломеруюче випалювання - шахтне відновлювальне плавлення».

Агломеруюче випалювання свинцевих концентратів здійснюють на стрічкових агломераційних машинах.

Головним завданням випалювання є:

- найбільш повне вилучення сірки з переведенням сполук свинцю до оксидної форми, що легко відновлюється;
- окусковування вихідного матеріалу для придатності його до наступної переробки в шахтній печі.

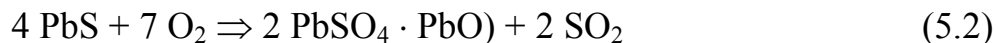
Для одержання під час плавлення шлаку із заданими властивостями до шихти агломерації вводять флюси. Паливом під час випалювання є сульфїди шихти, які, згоряючи, виділяють велику кількість теплоти й утворюють продукти реакції, котрі є такими, що досить легко плавляться. Якби шихта складалася тільки з концентрату та флюсів, то під час випалювання через надлишок теплоти легкоплавкі компоненти цілком розплавлялися б і заливали колосникові ґратки, на які завантажують шихту. Як наслідок, не вдавалося б випалити необхідну кількість сірки. Тому для зниження концентрації сірки в агломераційну шихту

вводять значну кількість агломерату (30...50% його виходу), що дозволяє знизити вміст сірки у вихідній шихті до 6...8% та за один прохід стрічки агломераційної машини одержати агломерат, що вміщує 0,8...1,5% сірки.

Продуктивність агломераційної машини визначається десульфуризацією (вилученням сірки) та швидкістю горіння шихти. Такі показники випалювання залежать від низки факторів: температури спікання, сполук, що входять до складу концентрату, виду та кількості флюсів, старанності усереднення, грануляції шихти й інше.

Якість агломерату багато в чому визначає техніко-економічні показники шахтного відновлювального плавлення.

Отже, одним з головних завдань агломерації є максимально можливе переведення сульфідів свинцю до оксиду. Окислювання сульфідів свинцю за високої температури описується такими реакціями:



Як свідчать результати термодинамічного аналізу, реакція (5.1) здійснюється за умов, яких відносно легко можна сягати: температура близько 1100 °С, наявність надлишку кисню в газовій фазі, швидке та повне вилучення сірчистого газу з зони реакції. Зниження температури та збільшення тиску сірчистого газу сприяють розвитку реакції (5.2) та в підсумку - зниженню дисульфуризації. Коли є недолік кисню в реакційній зоні, то неминуче утворюється металевий свинець.

Під час агломерації можлива також взаємодія між сульфідом і оксидом свинцю:



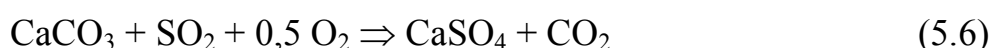
Протікання реакцій (5.3) і (5.5) небажано, тому що рідкий свинець, стікаючи через шар шихти, може заплавляти колосники, що знижує продуктивність агломашин.

Окислювання сульфідів під час агломерації відбувається головним чином в рідкому стані. Температура плавлення сульфиду свинцю (1127°C) трохи вище максимальної температури, що розвивається в палаючому шарі. Проте у суміші із сульфідом заліза, міді та цинку, що є в концентраті, сульфід свинцю створює евтектики з більш низькою температурою плавлення. Проміжний продукт окислювання, металевий свинець, розчиняючись в сульфіді, також знижує температуру плавлення.

Оксид свинцю плавиться за температури 880°C . Ще більш легкоплавким ($600\dots 800^{\circ}\text{C}$) є продукт взаємодії цього оксиду з кремнеземом концентрату та флюсів, тобто свинцево-сілікатна фаза $x\text{PbO} \cdot y\text{SiO}_2$.

Розтікаючись тонкою плівкою на гранулах шихти, розплав зазначеної фази розчинює тугоплавкі оксиди кальцію, заліза, міді, цинку та, спінюючись разом із сульфідами, сприяє оголенню їхньої поверхні для проходження окислювання. Тому додавання кварцового флюсу до шихти та зменшення розмірів його часток сприяє інтенсифікації процесу випалювання.

Інше призначення має другий флюс - вапняк. У зв'язку зі швидким горінням сульфідів під час агломерації великі зерна вапняку не встигають цілком продисоціювати. Вони всмоктують рідкі сульфіди, стримуючи їхнє окислювання. Більшість просочень зберігається до кінця процесу випалювання. Негативний вплив вапняного флюсу на десульфурізацію виявляється також у взаємодії із сірчистим газом, результатом якого є утворення термічно стійкого сульфату кальцію:

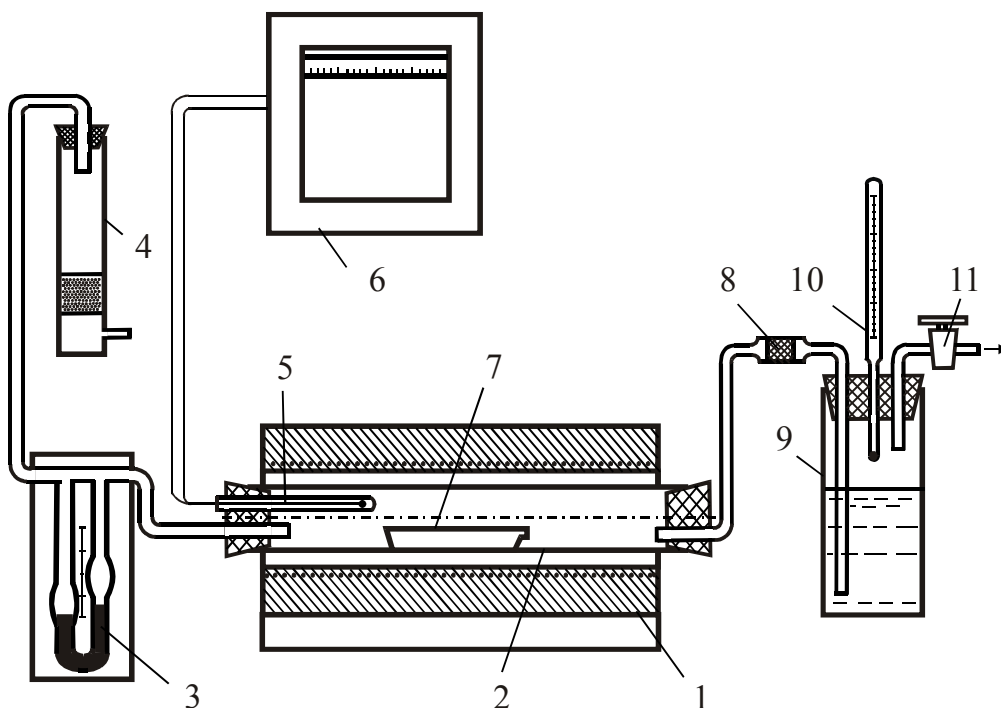


Піритний недогарок і інші види залізистого флюсу практично не впливають на показники агломерації.

Ретельне усереднення та грануляція шихти сприяють кращій газопроникності шару, що агломерують, досягненню високої температури та, як наслідок, швидкому та повному окислюванню сульфідів.

Порядок виконання роботи

1. Збирають установку згідно рис. 5.1. Установка складається з електропечі 1, реакційної алундової трубки 2, реометра 3 для вимірювання витрати повітря, судини 4 з осушувачем повітря, термопари 5, потенціометра 6 для регулювання температури. Повітря просмоктується через реакційну трубку за допомогою вакуум-насоса. Наважку шихти поміщують до порцелянового човника 7. Гази, що відходять через фільтр 8, який служить для уловлювання цинкових возгонів, надходять до поглинальної судини 9 з 3%-м розчином перекису водню. До гумової пробки цієї судини приєднано бюретку 10, що заповнена розчином лугу. Витрату повітря регулюють вентилем 11.
2. Готують 3-4 наважки шихти (за вказівкою викладача).
3. Ретельно перемішуючи кожну наважку, поміщують шихту до порцелянової судини.
4. Заливають через бюретку однонормальний (1N) розчин їдкого натру (NaOH) до мітки.
5. До поглинальної судини заливають 3%-ий розчин перекиси водню до рівня 120...130 мм, додають до нього кілька крапель метилоранжу.
6. Щільно закривають поглинальну судину гумовою пробкою з патрубками для підведення та відведення газу та подавання лугу.
7. Включають вакуум-насоса та заливають до судини 2...4 мл лугу з бюретки.
8. В реакційну трубку встановлюють човник з наважкою та розміщують його на середині печі.
9. Закривають трубку пробкою та з цього моменту починають фіксацію тривалості процесу випалювання.



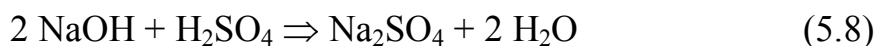
1 – електропіч; 2 – реакційна трубка; 3 – реометр; 4 – судина з осушувачем повітря; 5 – термопара; 6 – потенціометр; 7 – порцеляновий човник; 8 – фільтр; 9 – поглинальний посуд; 10 – бюретка; 11 – вентиль

Рисунок 5.1 - Схема установки для дослідження випалювання свинцевого концентрату

Сірчистий газ, що виділяється під час випалювання концентрату, подається потоком повітря до поглинальної судини, де протікає реакція:



Подаванням з бюретки лугу з відомим титром здійснюють нейтралізацію сірчаної кислоти:



10. Коли колір розчину в поглинальній судині змінюється з оранжевого на малиновий, що відбувається як результат протікання реакцій (5.7) і (5.8), відзначають цей момент.

11. Заливають з бюретки нову порцію лугу (2...3 мл) та відзначають момент наступного змінювання кольору розчину.

12. Дослід продовжують 10...15 хвилин до повного припинення випалювання сірки (протягом випалювання кількість сірки, що вигоріла за одиницю часу, знижується, тому титр лугу поступово зменшують до 1,0...0,5 мл).
13. Виключають вакуум-насос і витягують човник з обпаленою шихтою із печі.
14. Заміняють розчин у поглинальній судині, доливають луг до бюретки та у зазначеній послідовності проводять наступні дослід.
15. За кількістю лугу, витраченого на титрування, визначають кількість вигорілої сірки.
16. Розраховують десульфуризацію для кожного зафіксованого проміжку часу за загальною кількістю витраченого лугу з використанням співвідношення:

$$D = \frac{160v}{M \cdot C}, \quad (5.9)$$

де v – кількість лугу (1N), витраченого на титрування, мл;

M – маса концентрату в судині, г;

C – вміст сірки в концентраті, %.

17. Результати дослідів і розрахунків заносять до табл. 5.1.

Таблиця 5.1 - Результати дослідів і розрахунків

Час	Разовий титр лугу, мл	Сумарна кількість лугу, що витрачено, мл	Ступінь десульфуризації, %

18. За результатами дослідів будують графік залежності ступеня десульфуризації концентрату від тривалості процесу випалювання.
19. Кожна бригада студентів за вказівкою викладача досліджує вплив на десульфуризацію одного з таких факторів: температури випалювання, витрати кварцового або вапняного флюсу, товщини шару концентрату.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИПАЛЮВАННЯ ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТУ

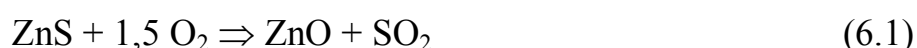
Ціль роботи:

- вивчити процес випалювання цинкового концентрату;
- визначити залежність вмісту цинку, що розчинений у відпаленому цинковому концентраті від температури та тривалості відвалювання

Теоретичні відомості

Основною сировиною для промислового одержання цинку є сульфідні цинкові концентрати. Під час переробки сировини, що вміщує цинк, першою стадією є випалювання, яке у пірометалургійних процесах здійснюється з метою найбільш повного переведення сульфїду цинку в оксид і частково для поповнення втрат сірчаної кислоти в процесах вилуговування й очищення розчинів до сульфатів. Звичайно вміст сульфатної сірки у випаленому цинковому концентраті не перевищує 2...3%.

Процес випалювання цинкових концентратів характеризується змінюванням значень ізобарно-ізотермічного потенціалу (ΔG_i) реакцій окислювання сульфїду цинку

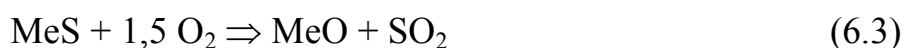


Зазначене змінювання параметра (ΔG_i , кДж/моль) для реакцій (6.1) та (6.2) є таким:

- за температури 773 К $\Delta G_1 = -3,85$; $\Delta G_2 = -5,15$;
- за температури 873 К $\Delta G_1 = -3,76$; $\Delta G_2 = -4,81$;
- за температури 973 К $\Delta G_1 = -3,68$; $\Delta G_2 = -4,52$.

Реакції (6.1) та (6.2) мають значний збиток ізобарно-ізотермічного потенціалу й успішно протікають під час випалювання. На кінцевий результат випалювання впливають склад вихідного концентрату, температура, склад газової фази та тривалість процесу.

Оксид і сульфати металів утворюються за такими кінцевими реакціями:



Реакція (6.3) є практично незворотною. Константа рівноваги реакції (6.4) записується рівнянням

$$K_{p(2)} = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}, \quad (6.6)$$

звідкіля

$$P_{\text{SO}_3} = P_{\text{SO}_2} \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{K_{p(2)}}} \quad (6.7)$$

Для реакції (6.5) константу рівноваги можна записати як:

$$K_{p(3)} = P'_{\text{SO}_3} \quad (6.8)$$

Таким чином, якщо парціальний тиск сірчаного ангідриду в газовій фазі є більшим, ніж рівноважна пружність дисоціації сульфату металу, то починається утворення сульфату. Це відповідає моментові, коли в газовій фазі печі спостерігається високий вміст сірчаного ангідриду, тобто під час зниження температури. Якщо в печі є досить висока температура, то тиск дисоціації сульфату зростає, а парціальний тиск сірчаного ангідриду знижується. Настає момент, коли парціальний тиск сірчаного ангідриду в газовій фазі є меншим, ніж рівноважна

пружність дисоціації сульфату металу та починається розкладання сульфатів. Сульфати металів за їхньою термічною стійкістю можна розташувати за таким рядом: CaSO_4 , PbSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 , NiSO_4 , CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, тобто найбільш стійкими є сульфати кальцію, свинцю та заліза.

Регулювання кількості сульфатної сірки у випаленому цинковому концентраті є одним з головних завдань випалювання, тому що високий вміст сульфатної сірки в недогарку поступово приводить до підвищення кислотності відпрацьованого електроліту та до підвищення вмісту цинку в нейтральних і кислих розчинах. Порушуються процеси електролізу, вилуговування та відстоювання пульп, оскільки зростає щільність розчинів і їхня в'язкість. Коли в розчинах є високий вміст цинку, то їхнє очищення від домішок цементациєю цинковим пилом йде погано.

Швидкість випалювання цинкових концентратів визначає продуктивність печей і якість недогарку за вмістом розчинного цинку. Швидкість окислювання сульфідів за інших рівних умов є функцією температури. В свою чергу, підвищення температури процесу обмежується оплавленням концентрату та кількістю сульфатної сірки в недогарку, що є достатньою для поповнення втрат сірчаної кислоти в процесах вилуговування та відстоювання. Шляхом змінювання температури випалювання за рахунок зниження або збільшення швидкості завантаження концентрату, а також змінюванням витрати повітря або поверненням пилу, регулюють якість недогарку та швидкість випалювання.

Порядок виконання роботи

1. Муфельну піч розігрівають до температури 600, 700 або 900 °С відповідно до завдання (див. Додаток Е).
2. Зважують наважку (30 г) цинкового концентрату.
3. Подрібнюють наважку в ступці та розміщують на шамотній підставці в муфельній печі.

4. Під час випалювання заслінка муфельної печі повинна бути відкритою на 20...30 мм для надходження повітря та відведення газоподібних продуктів випалювання.
5. Через кожні 3...5 хвилин концентрат ретельно перемішують металевим шкребком.
6. По закінченні заданої тривалості випалювання підставку виймають з печі та охолоджують на повітрі.
7. За масою недогарку визначають його вихід j (% від маси концентрату) за формулою:

$$j = \frac{100 \cdot n}{m}, \quad (6.9)$$

де m – маса наважки концентрату, г;

n – маса наважки одержаного недогарку, г.

8. Недогарок переносять до порцелянової склянки для визначення в ньому вмісту цинку, що розчинений у воді, цинку, що розчинений у кислоті, та загального вмісту розчиненого цинку. (методику визначення вмісту розчиненого цинку наведено у Додатку Е).
9. Одержані результати за трьома дослідями записують до табл.6.1 та виконують їх математичну обробку.

Таблиця 6.1 – Результати проведених досліджень

Температура випалювання, °С	Тривалість випалювання, хвилин	Вихід недогарку, %	Вміст цинку в недогарку, %:		
			розчиненого у воді (ZnSO ₄)	розчиненого у кислоті (ZnO)	загального розчиненого (ZnO + ZnSO ₄)

- 10 За одержаними даними будують графік залежності вмісту цинку в недогарку від температури та тривалості процесу випалювання.

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.

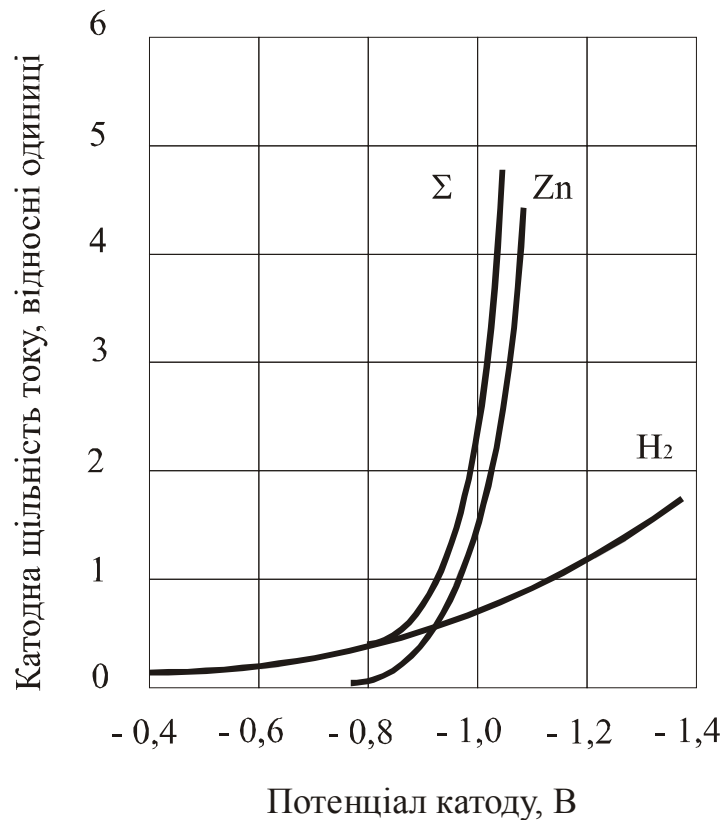
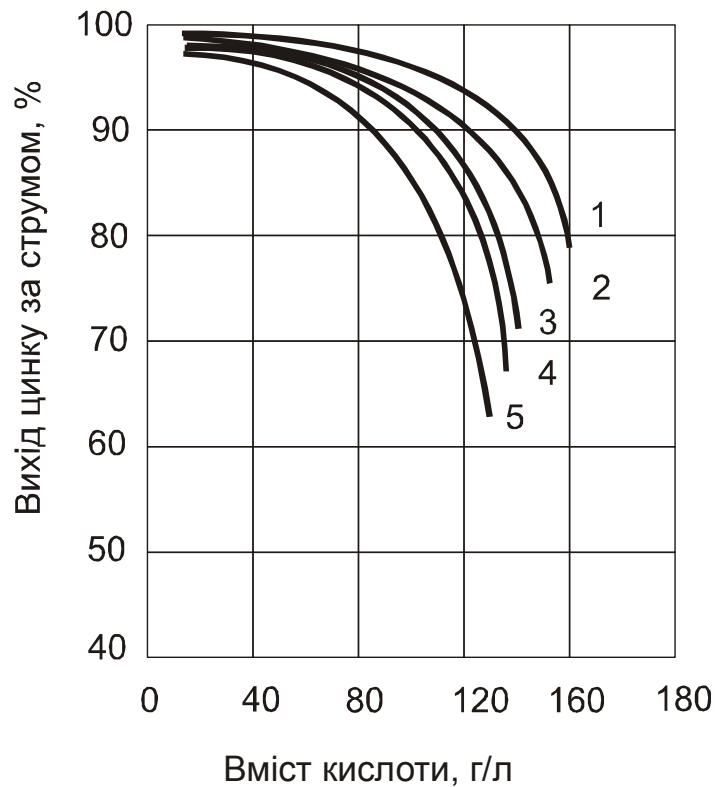


Рисунок 6.1 – Окремі та сумарна поляризаційні криві відновлення іонів цинку та водню

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).



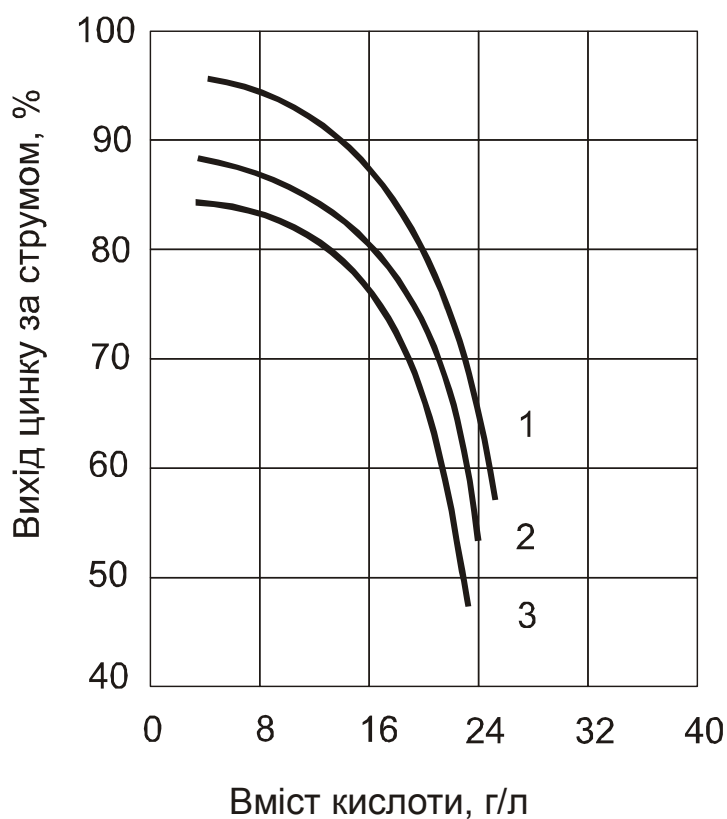
1 – 0,108 A/cm²; 2 – 0,054 A/cm²; 3 – 0,038 A/cm²; 4 – 0,027 A/cm²;
5 – 0,011 A/cm²

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...30⁰C; 2 – 45...55⁰C; 3 – 75...85⁰C

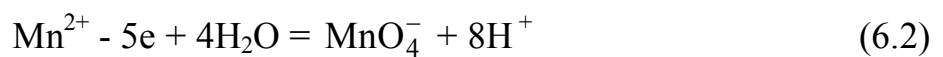
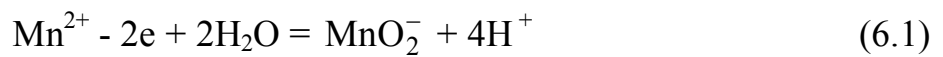
Рисунок 6.3 – Залежність виходу цинку за струмом від вмісту кислоти в розчині та температури розчину

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.

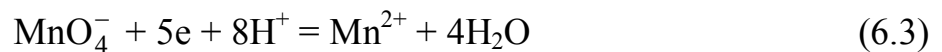
До другої групи домішок відносять катіони, потенціал яких більш позитивний, чим для цинку. Під час електролізу ці домішки переходять до катодного цинку. Коли концентрації домішок у розчині є малими, ступінь забруднення ними цинку буде невеликим. Проте деякі з них різко знижують вихід цинку за струмом. 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 ка-

дмій. До другої підгрупи відносять домішки з незначною перенапругою виділення водню на них (олово, сурма, мідь). Осаджуючись на катоді, ці домішки створюють осередки, на яких полегшується виділення водню. Осадження значної 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:



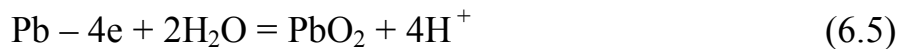
Поверхнево-активні речовини - колоїдні чи складні органічні диполі, що є присутніми в розчині, - значною мірою паралізують шкідливий вплив домішок на вихід цинку за струмом.

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:



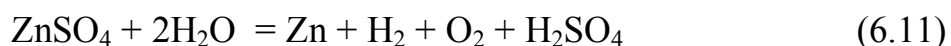
Таким чином, на катоді протікають реакції:



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.

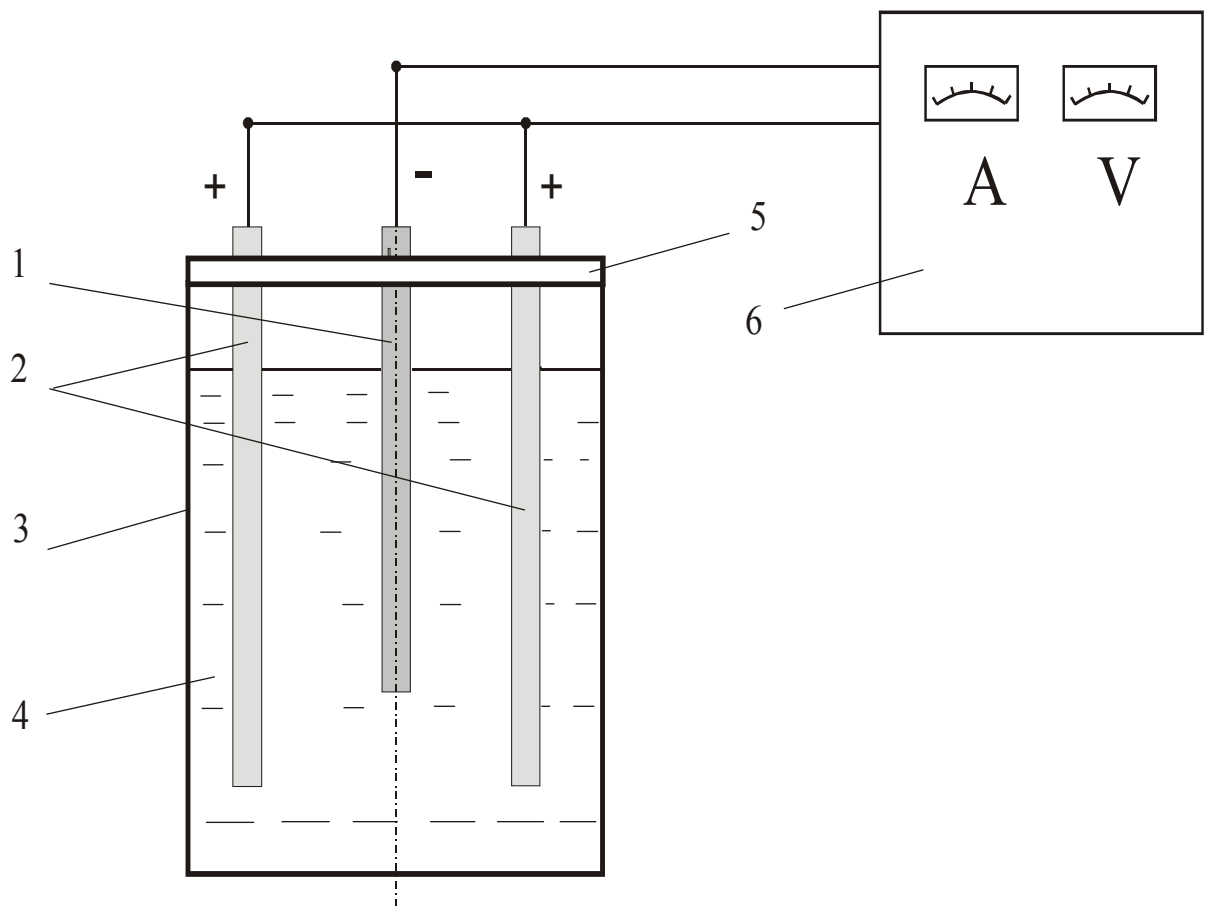
Температура електроліту не повинна перевищувати +45⁰С. Оскільки процес електролізу супроводжується значним виділенням теплоти, в торці ванни встановлюють водяний охолоджувач (іноді застосовують централізоване охолодження електроліту).

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 виконання 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.



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

Рисунок 6.4 - Схема установки для електролітичного осадження цинку

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.

$$I = S \cdot i_k, \quad (6.1)$$

де S – робоча площа поверхні катода, м^2 ;

i_k – катодна щільність струму, $\text{А}/\text{м}^2$.

6. Включають живлення електролізера, відзначивши момент початку досліду.
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.

Теоретичну масу осаду розраховують за формулою:

$$m_{\text{теор}} = \frac{A}{z \cdot F} \cdot I \cdot \tau, \quad (6.2)$$

де A – щільність струму, А;

z – кількість вільних електронів Zn;

F – число Фарадея;

I – щільність струму, А;

τ – час проведення процесу, ч.

Вихід цинку за струмом визначають:

$$W_{\text{теор}} = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{m_{\text{пр}}} \quad (6.3)$$

$$W_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad (6.4)$$

- 10 Повторюють експеримент 2-3 рази (див. пункти 1-9) за інших значень фактора, що досліджують.
- 11 Будують графік залежності виходу цинку за струмом від фактора, що досліджують, і роблять висновки з роботи.

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

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, молоді та спорту України**, найменування академії - **Запорізька державна інженерна академія**, кафедри - **кафедра металургії кольорових металів**. У центрі листа вказують назву – **«Звіт з лабораторних робіт за курсом «Металургія кольорових металів»**. 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, крім 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 у верхньому правому кутку листа. 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 цементациєю”

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 в жовтий або коричневий колір.

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;

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

$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ -

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, °C
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 Для 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 варто 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 після цього додати води до загального об'єму розчину 0,5 л.

Визначення вмісту тривалентного заліза в розчині

- 1 Відбирають 10 мл розчину, що досліджують, в колбу 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 змінування лілового кольору на жовтий.
- 5 Вміст тривалентного заліза визначають за формулою:

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

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.

ДОДАТОК Е

Індивідуальні завдання до лабораторної роботи «Дослідження випалювання цинкового концентрату»

Номер завдання	Температура, °С	Тривалість, хвилин	Визначення цинку
I	600	60	розчиненого у воді розчиненого у кислоті
	700	60	
	800	60	
II	700	10	розчиненого у воді розчиненого у кислоті
	700	20	
	700	30	
	700	60	
III	800	10	розчиненого у воді розчиненого у кислоті
	800	20	
	800	30	
	800	60	
IV	500	60	розчиненого у воді
	700	60	
	900	60	
V	500	60	сумарне розчинення
	700	60	
	900	60	

ДОДАТОК К

Визначення вмісту іонів цинку, що розчинений у воді

1 Зазначений вміст цинку визначають шляхом водного вилуговування не-догарку за температури 60...70 °С та відношення Р : Т = 10 : 1 протягом 15 хвилин.

2 Пульпу фільтрують у суху колбу без промивання та відбирають дві проби розчину по 1 мл (аліквотна частина) на визначення цинку.

3 Для визначення цинку аліквотну частину розчину поміщують у колбу, розбавляють водою до 100 мл, додають мірною склянкою або циліндром 10 мл індикатора ксиленового оранжевого та 1-5 мл буферної суміші (рН = 5...6) до одержання розчином малиново-фіолетового коліру.

4 Здійснюючи інтенсивне перемішування, титрують розчином трилону Б до змінювання малиново-фіолетового кольору на жовтий.

5 Вміст іонів цинку, що розчинений у воді, визначають за рівнянням, %:

$$Zn_{H_2O} = \frac{10000 \cdot T \cdot V \cdot K}{b \cdot y}, \quad (E.1)$$

де

T – титр трилону Б за цинком; T = 0,005 г/см³;

V – об'єму розчину трилону Б, що витрачено на титрування;

K – коефіцієнт, що дорівнює відношенню об'єму фільтрату (води) до об'єму аліквотної частини;

b – наважка концентрату, г;

y – вміст цинку в концентраті, %

Визначення вмісту цинку, розчинено у кислоті

1 Твердий залишок після водного вилуговування змивають з фільтра в склянку розчином, що містить 100 г/л сірчаної кислоти.

2 Зазначений розчин готують з розчину кислоти 1000 г/л (1 мл містить 1 г кислоти) шляхом розведення водою у відношенні 9 : 1.

3 Вилуговування здійснюють за температури 60...70 °С протягом 15 хвилин та Р : Т = 10 : 1 (масу твердого беруть за початковою масою недогарку).

4 Пульпу фільтрують у суху колбу.

5 Відбирають аліквотну частину 1 мл (2 проби) і визначають у ній концентрацію цинку шляхом титрування розчином трилону Б.

6 Вміст цинку, що розчинено у кислоті, визначають за рівнянням (Е.1).

Визначення сумарного вмісту цинку

Здійснюється тоді, коли не потрібне визначення окремо цинку, що розчинений у воді та кислоті. Недогарок вилуговують розчином сірчаної кислоти (100 г/л) за температури 60...70 °С та Р : Т = 10 : 1 протягом 15 хвилин.

Далі визначення вмісту цинку та розрахунки ведуть так само, як і для цинку, що розчинений у воді.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

1. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. – М.: Металлургия, 1988. – 282 с. – ISBN 5-229-00062-7. - тир. 3140 экз. – Библиогр.: с. 430.
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. тир. 5000 экз. – Библиогр.: с. 258.
3. Арсентьев П.П., Яковлев П.В., Рыжиков Д.И. Общая металлургия (Металлургия черных и цветных металлов). – М.: Металлургия, 1971. – 480 с. - тир. 17000 экз. – Библиогр.: с. 479 – 480.
4. Полькин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных и редких металлов. – М.: Недра, 1975. – 461 с. – тир. 6500 экз. – Библиогр.: с. 457 – 458.
5. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. – М.: Металлургия, 1985. – 263 с. – тир. 3300 экз. – Библиогр.: с. 260.
6. Кизельватер Б.В. Теоретические основы гравитационных процессов обогащения руд. – М.: Недра, 1979. – 295с.: Библиогр.: с. 289 – 298.