

УДК 669.054.8

*Б.Д. Халезов, Н.А. Ватолин, Ю.Н. Макурин, Н.А. Быков*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ  
В БАРАБАННОМ ЦЕМЕНТАТОРЕ**

Семинар № 15

**И**звестны различные способы извлечения металлов из растворов: электрохимические и в том числе цементационные, осаждение в виде различных химических соединений, сорбционные и экстракционные в сочетании с другими способами и т.д. Наиболее распространенным способом извлечения меди из слабоконцентрированных растворов до сих пор является цементационный, в частности – из растворов кучного и подземного выщелачивания [1].

За последние годы на ряде зарубежных предприятий цементационные способы заменены на экстракционные с последующим электролизом реэкстрактов и получением катодной меди.

Следует добавить, что масштабы производства на этих предприятиях кучного выщелачивания достигают более 5 тыс. т меди в год. При сравнительно небольших масштабах производства (до 5 тыс. т/год) экстракционные способы концентрирования растворов экономически проигрывают по сравнению с цементационными. Многочисленные исследования сорбции меди и цинка из сложных высокожелезистых растворов кучного и подземного выщелачивания медно-цинковых руд не привели к положительным результатам.

Одной из последних наиболее удачных работ по извлечению меди и цинка сорбцией на ионообменных смолах являются исследования [2, 3], не доведенные, к сожалению, до логического завершения.

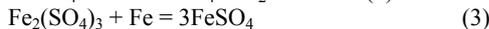
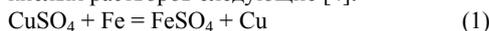
Существующие в практике цементационные установки чрезвычайно трудоемки и не поддаются полной механизации и автоматизации, главным образом, за счет несовершенного аппаратного оформления.

По указанным причинам нами были выполнены исследования по усовершенствованию цементационного способа извлечения ме-

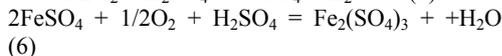
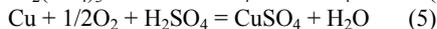
ди из растворов рудничного притока и кучного выщелачивания руд.

Цементация – это электрохимический процесс, основанный на различии нормальных электродных потенциалов между ионами вытесняемого из раствора металла и металлом-цементатором. Вытесняющий металл должен иметь более отрицательный электродный потенциал, чем вытесняемый.

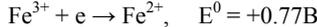
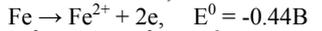
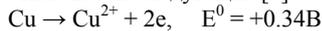
Основные электрохимические реакции в процессе цементации меди железом из сернокислых растворов следующие [4]:



Одновременно протекают побочные реакции:

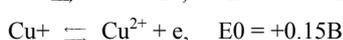
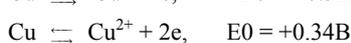


Нормальные электродные потенциалы для этих систем следующие [6]:



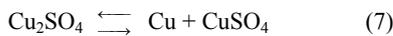
Растворение цементационного осадка по реакциям (4) и (5) снижает степень извлечения меди и зависит от ряда факторов.

В состоянии кинетического равновесия одновременно протекают три реакции:

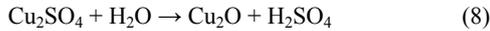


Скорость и предел растворения меди определяется установившимся равновесным потенциалом. Ионы одновалентной меди неустойчивы в сульфатных растворах и самопроизвольно переходят в двухвалентные с образованием

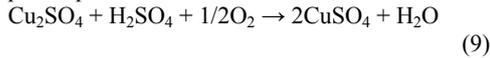
медного порошка согласно диспропорционированию:



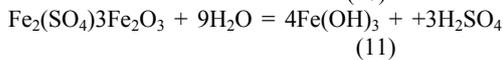
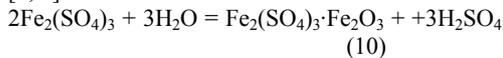
В нейтральных растворах происходит гидролиз с образованием темно-красных кристаллов закиси меди:



В кислых растворах происходит преимущественно окисление кислородом, находящемся в растворе:



Отсутствие в растворе достаточного количества свободной серной кислоты, создают благоприятные условия для гидролиза железа [4, 5]:



Теоретически процесс цементации меди протекает до некоторой предельной концентрации ионов меди в растворе, при которой потенциал меди снижается до величины железного электрода, т.е. до состояния равновесия системы. Концентрация ионов меди в растворе в состоянии равновесия может быть рассчитана по формуле Нернста [6]:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} ;$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} .$$

Если  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ , тогда  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$ ,

где  $E_0$  – стандартный электродный потенциал;  $a$  – активность ионов;  $R$  – газовая постоянная;  $F$  – число Фарадея;  $z$  – число электронов, принимающих участие в реакции.

Решение данного уравнения при 25 °С дает следующее выражение:

$$-0.44 + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}};$$

$$\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 1.3 \cdot 10^{-27} \quad (12)$$

В равновесном состоянии концентрация ионов меди в разбавленных растворах составит  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1.3 \cdot 10^{-27} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}$ , т.е. реакцию цементации можно рассматривать как идущую до конца. Однако, термодинамическое равновесие не

достигается вследствие кинетических затруднений.

Механизм цементации меди можно представить рядом последовательных стадий:

- доставка ионов к поверхности катода и отвод ионов от анодной поверхности через диффузионный слой;

- разряд ионов меди на катодных участках и ионизация ионов железа на анодных участках (электрохимическое превращение).

Катодный процесс, в свою очередь, включает дегидратацию иона меди, сорбцию его на поверхности катода и разряд иона с образованием металла, являющегося зародышем кристаллизации.

Анодный процесс состоит в ионизации атома железа, сорбции его на поверхности, гидратации сорбированного иона с последующей десорбцией его и приходом иона в объем раствора.

В электрохимическом процессе смещение потенциала электрода от равновесного значения происходит за счет поляризации. Поляризация может происходить в результате большей скорости отвода электронов от анода и притока их к катоду по сравнению со скоростью разряда ионов на катоде и ионизации на аноде, а также диффузионными процессами подвода и отвода ионов.

При катодной поляризации подвод электронов опережает скорость разряда катионов. Накопление отрицательных зарядов смещает потенциал в отрицательную сторону. Анодная поляризация объясняется меньшей скоростью перехода образующихся ионов в раствор по сравнению со скоростью отвода электронов, что приводит к накоплению избыточных положительных зарядов и смещению потенциала в положительную сторону.

В случае цементации ионов меди на металлическом железе на поверхности одновременно происходит два процесса: восстановление (разряд) катионов на катодных участках и окисление (ионизация) цементирующего агента на анодных участках.

Условием стационарности процесса цементации является равенство числа электронов, принимаемых ионами меди, и отдаваемых железом ( $I_k = I_a$ ).

Кинетика цементации меди из водных растворов соляной и серной кислоты изучена методом вращающегося диска под руководством И.А. Каковского [7, 8]. Установлено, что процесс цементации меди из данных растворов

Таблица 1  
Состав растворов

Содержание компонентов, г·дм <sup>-3</sup>							
Cu	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.8-1.1	0.1	0.6-1.1	0.6	0.83	0.77	0.22	0.2-0.5

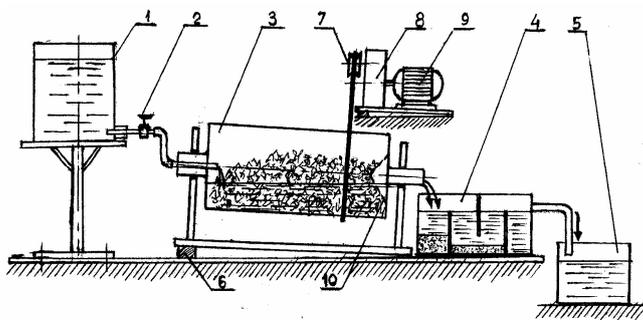


Рис. 1. Схема установки цементации меди во вращающемся барабане: 1 – напорная емкость; 2 – регулировочный кран; 3 – барабан  $\phi 100$  мм; 4 – отстойник цементационного осадка; 5 – сборник растворов; 6 – регулировка наклона цементатора; 7 – шкив; 8 – редуктор; 9 – электромотор; 10 – решетка

протекает в диффузионной области ( $E = 12.9 \div 13.2$  кдж/моль) согласно закономерностей реакций первого порядка  $-\lg C = f(\tau)$ , где  $C$  – концентрация меди в растворе,  $\tau$  – продолжительность цементации.

В работе [9] изучены коэффициенты диффузии ионов двухвалентной меди в растворах медного купороса, по которым можно рассчитывать скорость цементации меди. Основные сульфаты и гидроксиды железа, осаждаясь на поверхности скрапа, создают дополнительные диффузионные сопротивления для электрохимического процесса и загрязняют цементационный осадок. Следовательно, цементацию необходимо проводить при водородном показателе раствора ниже гидролиза солей железа ( $pH < 2$ ). Пассивирующее влияние на процесс цементации меди оказывают взвеси (илы, шламы), поступающие с растворами от выщелачивания руд. Поэтому растворы перед цементацией необходимо очищать от твердых взвесей отстаиванием в прудках.

Теоретический расход железа на цементацию меди ( $Cu^{2+}$ ) составляет 0.874 весовых единицы на единицу меди. Практически расход, как правило, больше за счет вышеуказанных побочных реакций (2, 3, 4, 5). В процессе цементации активная поверхность осадителя уменьшается за счет блокирования цементационным осадком. Интенсивность обезжелезивания раствора замедляется. Требуется постоянное удаление цементационного осадка с поверхности осадителя.

Исходя из этого положения, авторами с сотрудниками разработана конструкция барабанного цементатора и способ цементации меди в

нем, обеспечивающий непрерывное перемешивание медьсодержащего раствора с металлосодержащим осадителем с одновременным активным удалением частичек цементационной меди и посторонних механических примесей с поверхности скрапа.

Данное обстоятельство значительно уменьшает практически количество поляризационных и диффузионных ограничений, возникающих в данном электрохимическом процессе.

Цель исследований: определение оптимальных размеров барабанного цементатора и оптимальных режимов извлечения меди в нем [10, 11, 12]. Лабораторные исследования проведены на установке, представленной на рис. 1. Барабан (3) изготовлен из органического стекла с полыми полуосями. Скорость вращения барабана изменяли заменой шкивов (7). Решетка (10) удерживала скрап в полости барабана. Скрап – отходы от выштамповки трансформаторной стали толщиной 0.3 мм. Исследования проводили на растворах от кучного выщелачивания медных руд при  $T = 20-25$  °С (табл. 1). Расход раствора – регулировочным краном (2).

Продолжительность каждого опыта в непрерывном режиме 1-2 часа. Улавливали частички цементационной меди в отстойнике (4). Перед каждым опытом контролировали объем раствора, постоянно находящийся в барабане ( $v_n$ ). По этой величине определяли продолжительность контакта раствора со скрапом:

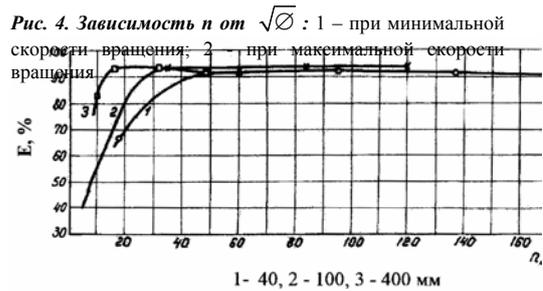
$$k = \frac{v_{об}}{v_n}; \tau = \frac{t}{k}; \tau = t \cdot \frac{v_n}{v_{об}},$$

где  $v_n$  – полезный объем раствора в барабане, дм<sup>3</sup>;  $k$  – кратность обмена раствора;  $v_{об}$  – суммарный объем раствора, обезжележенного в течение опыта, дм<sup>3</sup>;  $t$  – продолжительность проведения опыта, мин;  $\tau$  – продолжительность контакта раствора со скрапом, мин.

Таблица 2

Исходные данные испытания моделей аппаратов при разл

Длина барабана, мм	100
Полезный объем ( $v_n$ ), $\text{дм}^3$	0.250
Загружено скрапа, г	145
Плотность загрузки скрапа:	
$\rho/v_n$ , $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$	580
$S/v_n$ , $\text{м}^2/\text{дм}^3$	0.50



Извлечение меди из раствора определяли анализом растворов до и после цементации.

**Определение оптимального соотношения диаметра и длины барабана.**

Ввиду того, что данный аппарат не является сосудом идеального вытеснения, требовалось изучить влияние длины барабана на полноту извлечения меди. Оптимум данного параметра изучали на пяти образцах с одинаковым внутренним диаметром – 100 мм и длиной от 100 до 800 мм, т.е.  $\varnothing/l = 1/1 \div 1/8$ . Продолжительность контакта раствора со скрапом – 4.5 мин,  $n = 60$  об/мин. (табл. 2).

При  $l = 100$  мм извлечение меди составило 82.9 %, при  $l = 300$  мм – 92.6 %. дальнейшее увеличение  $l$  мало сказывается на полноту

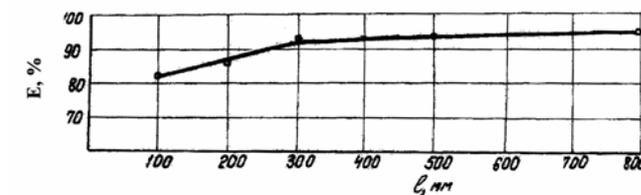
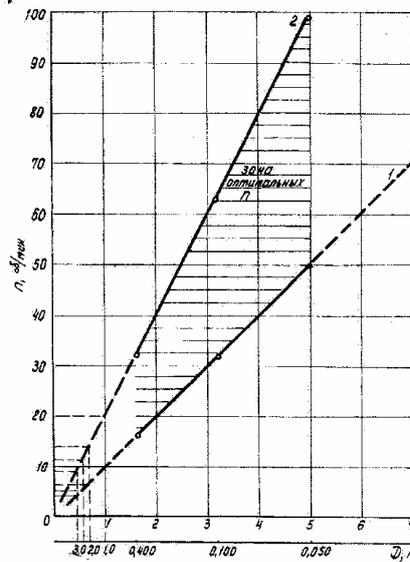


Таблица 3

Извлечение меди при изменении скорости вращения барабана различного диаметра при  $\tau = 4.5$  мин

∅ 40	$n$ , об/мин.	18	62	95	137	200
	Извлечение, %	67.0	91.0	92.3	91.0	89.6
∅ 100	$n$ , об/мин.	7	35	59	84	120
	Извлечение, %	46.4	93.0	91.0	92.0	93.0
∅ 400	$n$ , об/мин.	10.5	16	32	48	-
	Извлечение, %	81.2	93.5	92	91	-



обезмеживания раствора. Из рис. 2 следует, что оптимальное соотношение  $\varnothing/l$  находится в пределах 1/3-1/4.

**Определение зависимости интенсивности вращения барабана ( $n$ ) от его диаметра**

С увеличением скорости вращения барабана ( $n$ ) извлечение меди повышается, а затем начинает несколько снижаться (рис. 3, табл. 3). Последнее связано с ухудшением массообмена между раствором и скрапом, так как при достижении некоторой критической скорости скрап распределяется кольцом по стенкам барабана и медь от скрапа отделяется хуже.

Если нижний предел  $n$  ограничить величиной извлечения меди  $\geq 90\%$ , а верхний – незначительным увеличением или снижением извлечения, то для цементатора 400 мм

Рис. 3. Зависимость извлечения  $\text{Cu}$  от  $n$  об/мин при различном диаметре барабана

Таблица 6

Расчетные значения оптимальной производительности барабанных цементаторов различного диаметра

		Данные расчетов					Данные опытов				Ошибка в расчетах, ±%	
Ø, мм	l, м	$\frac{1}{\sqrt{\delta}}$	b	$n_{\min}$ , об/мин	$\tau$ , мин	$\gamma_{\text{раствора}}$ , об/мин	$\gamma_{\text{скр}}$	Q, м <sup>3</sup> /ч	v <sub>н</sub> , м <sup>3</sup>	$\tau$ , мин		Q, м <sup>3</sup> /ч
0.4	2.0	0.32	0.132	16	3.0	1.03	7.8	1.39	0.07	3.0	1.4	-0.7
0.1	0.3	0.36	0.132	16	4.5	1.625	7.8	9.8 дм <sup>3</sup> /ч	0.75 дм <sup>3</sup>	4.5	0.01	-2.0
0.40		1.59		16			32					

область оптимальных скоростей находится в пределах 16 (n<sub>min</sub>) – 32 (n<sub>max</sub>) об/мин (исследования на барабане Ø – 400 мм были проведены в полупромышленных условиях и являются наиболее убедительными).

Значения нижнего и верхнего пределов скоростей вращения барабанного цементатора в зависимости от его диаметра, определенное опытным путем, совпадают со значением этих величин, рассчитанных по формуле для определения критического числа оборотов вращения шаровой мельницы:

$$n_{\text{кр}} = \frac{A}{\sqrt{\delta}} \quad [13], \text{ где } A - \text{ постоянный коэффициент, } \delta - \text{ внутренний диаметр барабана.}$$

И если A для определения критического числа оборотов шаровой мельницы равно 42.4, то предположили, что для барабанного цементатора этот коэффициент может быть рассчитан: n<sub>min</sub>

$$= \frac{A_{\min}}{\sqrt{\delta}}; n_{\max} = \frac{A_{\max}}{\sqrt{\delta}}, A_{\min} = 16 \cdot \sqrt{0.4} = 10.1;$$

A<sub>max</sub> = 32 · √0.4 = 19.7. Применяя полученные коэффициенты A<sub>min</sub> и A<sub>max</sub>, рассчитаны оптимальные величины n для других диаметров барабана по формулам, об/мин: n<sub>min</sub> =  $\frac{10.1}{\sqrt{\delta}}$ ;

$$n_{\max} = \frac{19.7}{\sqrt{\delta}}. \text{ Расчетные } n \text{ совпадают с опытными (табл. 3, 4, рис. 3).}$$

По данным табл. 4 построен график (рис. 4), интерполяция прямых 1 и 2 которого позволяет определить диапазон оптимальных n для

Таблица 5  
Значения коэффициента "а"

h/Ø	a	h/Ø	a	h/Ø	a
0.14	0.085	0.26	0.207	0.38	0.349
0.16	0.103	0.28	0.229	0.40	0.374
0.18	0.122	0.30	0.252	0.42	0.424
0.20	0.142	0.32	0.276	0.46	0.442
0.22	0.163	0.34	0.300	0.48	0.475
0.24	0.185	0.36	0.324	0.50	0.500

где h – средняя высота слоя раствора, м; Ø – внутренний диаметр барабана, м.

промышленных аппаратов, что необходимо знать как при проектировании, так и эксплуатации барабанных цементаторов различных модификаций.

**Определение производительности барабанного цементатора**

Обозначим: a<sub>x</sub>v – объем, занятый раствором в барабане без учета объема раствора, вытесненного железным скрапом, где: v – внутренний объем барабана; a – коэффициент заполнения барабана раствором (табл. 5).

Обозначим b<sub>x</sub>a·v – объем раствора, вытесненный скрапом, где: b – удельный объем раствора, вытесненный скрапом.

Рис. 5. Зависимость извлечения меди от веса загруженного скрапа (δ<sub>скр.</sub> = 0.4 мм) при различной продолжительности контакта скрапа с раствором (τ): 1 – τ-3 мин.; 2 – τ-4.5 мин.

$$b = \frac{\gamma_{\text{раствора}}}{\gamma_{\text{скрапа}}}$$

a·v - b·a·v = a·v(1-b) – полезный (рабочий) объем раствора.

Производительность цементатора:

$$Q = a \cdot v(1-b) \cdot k = a \cdot v(1-b) \cdot \frac{60}{\tau}, \text{ где: } v = \frac{\pi D^2}{4} \cdot l; k = \frac{60}{\tau}.$$

$$\text{Тогда } Q = a \cdot \frac{\pi D^2}{4} \cdot l(1-b) \cdot \frac{60}{\tau}, \text{ где: } k - \text{ часовая кратность обмена раствора; } \tau - \text{ продолжительность контакта раствора со скрапом, мин; } l - \text{ внутренняя длина барабана, м.}$$

Тогда производительность цементатора  $Q = \frac{47}{\tau} \cdot D \cdot l \cdot a(1-b)$ , м<sup>3</sup>/ч.

Ввиду того, что в динамике (при вращении барабана и непрерывной подаче раствора в барабан) количество раствора, находящегося в полости барабана несколько больше, чем в статических условиях, то величиной (1-b) в укрупненных расчетах можно пренебречь. Указанное положение подтверждается сравнением расчетных и опытных данных (табл. 6).

**Влияние количества загруженного скрапа на процесс цементации.**

Опыты проводили с растворами, содержащими 1 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рН~1.9) при  $\tau = 3$  и 4.5 мин. Скрап – отходы трансформаторной стали толщиной листа 0.4 мм с удельной поверхностью 0.65 м<sup>2</sup>/кг. С увеличением веса скрапа от 150 до 600 г (S загруженного скрапа от ~0.2 до ~0.8 м<sup>2</sup>) извлечение меди возрастало с 38 и 50 % до 90-93 % соответственно при  $\tau = 3$  и 4.5 мин (рис. 5). Причем увеличение  $\tau$  оказывает положительное влияние на полноту извлечения

меди. Вместе с тем увеличение веса скрапа снижает это влияние.

За оптимальную плотность загрузки скрапа –  $p/v_n$ , при  $\delta_{скр.} = 0.4$  мм следует принять 0.4-0.6 кг на 1 дм<sup>3</sup> раствора, постоянно находящегося в цементаторе, или  $S_{скр}/v_n = 0.5-0.8$  м<sup>2</sup>/дм<sup>3</sup> (рис. 5).

С увеличением веса скрапа (а соответственно  $p/v_n$  и  $S_{скр.}/v_n$ ) концентрация железа в растворах возрастает, но расход железа на единицу извлеченной меди уменьшается с 1.73 до 1.24 за счет уменьшения затрат цементирующего агента на восстановление  $2Fe^{3+} + Fe_{мет.} \rightarrow 3Fe^{2+}$  на конечных этапах обезжелезивания растворов. Соответственно, увеличению концентрации железа в растворах и увеличению степени извлечения меди увеличивается и расход серной кислоты с 0.36 до 0.66 г/дм<sup>3</sup> (табл. 7). Вероятно, процессы растворения железа  $Fe_{мет.} + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$  и восстановления меди кинетически сопоставимы.

**Влияние кислотности исходного раствора и продолжительности контакта раствора со скрапом на процесс цементации меди**

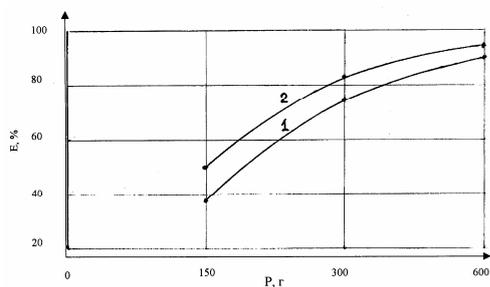


Таблица 7  
Данные по расходу железного скрапа и кислоты при различном количестве скрапа в цементаторе,  $\tau = 4.5$  мин.

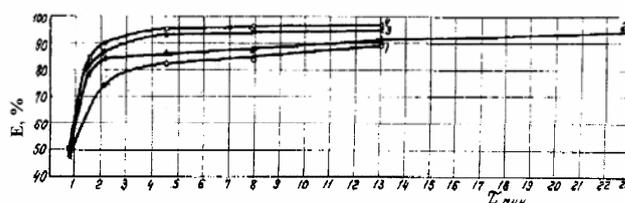
Наименование	Вес скрапа, г		
	150	300	600
Содержание Fe в исходном растворе, г·дм <sup>-3</sup>	0.93	1.10	1.09
Содержание Fe в растворе после цементации, г·дм <sup>-3</sup>	1.78	2.16	2.31
Прирост содержания Fe в растворе, г·дм <sup>-3</sup>	0.85	1.06	1.22
Удельный расход Fe, г/г Cu	1.73	1.45	1.24
Содержание H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в исходном растворе, г·дм <sup>-3</sup>	0.97	1.01	1.16
Содержание H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в растворе после цементации, г·дм <sup>-3</sup>	0.61	0.45	0.50
Изменение содержания H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в растворе, г·дм <sup>-3</sup>	0.36	0.56	0.66

Цементация меди из раствора при водородном показателе  $>2$  приводит к осаждению гидроксидов и основных сульфатов железа. Чрезмерное увеличение кислотности исходного раствора может приводить к повышенному расходу цементирующего агента. Следует найти оптимум концентрации серной кислоты в растворе при различной продолжительности контакта железа с раствором. Последнее регулировали повышением производительности цементатора по раствору. В опытах плотность загрузки скрапа была  $0.6 \text{ кг/дм}^3$  ( $S_{\text{скр.}}/V_{\text{п.}} = 0.8 \text{ м}^2/\text{дм}^3$ ) при скорости вращения барабана 60 об/мин. Кислотность исходного раствора корректировали добавлением кислоты (табл. 1).

Таблица 8

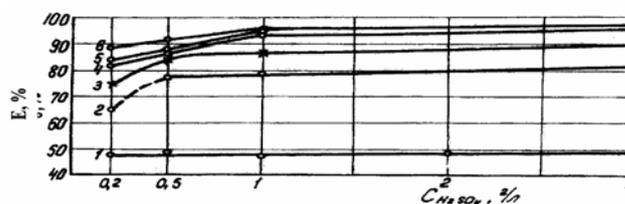
Данные по извлечению меди при различной кислотности исходного раствора и продолжительности контакта раствора со скрапом

τ, мин	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в исходном растворе, г/дм <sup>3</sup>	ССи в исходном растворе, г/дм <sup>3</sup>	ССи в растворе после цементации, г/дм <sup>3</sup>	Извлечение меди, %
0.75	0.2	1.13	0.60	47.0
	0.5	1.10	0.57	49.0
	1.0	1.11	0.58	48.0
	3.0	1.13	0.58	49.0
1.5	0.2	1.08	0.5	53.5
	0.5	1.13	0.24	78.7
	1.0	1.19	0.25	79.0
	3.0	1.09	0.20	81.7
2.1	0.2	1.11	0.29	74.0
	0.5	1.10	0.17	84.5
	1.0	1.13	0.15	87.0
	3.0	1.16	0.11	90.5
4.5	0.2	1.14	0.21	81.6
	0.5	1.02	0.14	86.3
	1.0	1.02	0.08	92.2
	3.0	1.06	0.057	94.6
7.9	0.2	1.09	0.17	84.5
	0.5	1.09	0.14	87.0
	1.0	1.1	0.06	94.5
13	0.2	1.12	0.13	88.5
	0.5	1.11	0.10	91.0
	1.0	1.10	0.06	95.0
23	0.5	1.14	0.09	92.1
30	1.0	1.07	0.07	93.5



1 – 0.2; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 3 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Рис. 6. Зависимость извлечения меди от продолжительности контакта при различной кислотности раствора: 1 – 0.2; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 3 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$



1 – 0.75; 2 – 1.5; 3 – 2.1; 4 – 4.5; 5 – 7.9; 6 – 13 мин.

Рис. 7. Зависимость извлечения меди от кислотности раствора при различной продолжительности контакта: 1 – 0.75; 2 – 1.5; 3 – 2.1; 4 – 4.5; 5 – 7.9; 6 – 13 мин.

Таблица 9

Наличие +/- или отсутствие +/- гидролиза солей в растворе после цементации при различных  $\tau$  и кислотности исходного раствора

$\tau$ , мин	Содержание $H_2SO_4$ в исходном растворе, г·дм <sup>-3</sup>			
	0.2	0.5	1.0	3.0
0.75	+ / pH-4 /	- / pH-2.5 /	- 0.92·дм <sup>-3</sup>	- 2.92 / л
1.5	+ / pH-4 /	+ / pH-3 /	- 0.532·дм <sup>-3</sup>	- 2.652·дм <sup>-3</sup>
7.9	+ / pH-5 /	+ / pH-5 /	- 0.422·дм <sup>-3</sup>	
13.0	+ / pH-5 /	+ / pH-5 /	+ / pH-3 /	

Таблица 10

Удельный расход железного скрапа (2/2 меди) в зависимости от  $\tau$  при  $C_{H_2SO_4}$  0.5 и 1.0 г·дм<sup>-3</sup>

Параметры $\tau$ , мин	Расход скрапа, г/г меди						
	0.75x	1.5x	2.1x	7.9x	13.0x	23.0x	30.0x
$C_{H_2SO_4}$ - 0.5, Г·дм <sup>-3</sup>	1.14	1.2	1.43	1.6	1.73	1.80	-
$C_{H_2SO_4}$ - 1.0, Г·дм <sup>-3</sup>	1.28	1.36	1.58	1.65	1.82	-	2.37

Таблица 11

Зависимость извлечения меди от ее концентрации в растворе при  $\tau$  2.3 и 3.0 мин.

$\tau$ , мин	№ п/п	Содержание меди в растворе, г·дм <sup>-3</sup>		Извлечение меди, %
		исходном	после цементации	
2.3	1	1.16	0.12	90.0
	2	0.95	0.12	87.5
	3	0.85	0.125	85.3
	4	0.64	0.13	80.0
	5	0.14	0.04	71.5
3.0	6	0.25	0.014	94.5

Увеличение  $\tau$  повышает извлечение меди. Однако, при кислотности 0.2-0.5 г/дм<sup>-3</sup> извлечение 88.5-91% достигнуто только при  $\tau$  = 13 мин (рис. 6, 7, табл. 8, 9, 10) с заметным гидратообразованием.

При кислотности раствора 1-3 г/дм<sup>-3</sup> извлечение меди интенсивно возрастает и достигает 92-95 % в течение 4.5 мин без гидратообразования. Увеличение  $\tau$  приводит к расходу железа, понижению кислотности и гидратообразованию.

**Зависимость извлечения меди от содержания ее в исходном растворе**

Условия опытов:  $C_{H_2SO_4}$  -1г·дм<sup>-3</sup>;  $p/v_n$ ,-0.6 кг/дм<sup>3</sup>;  $n$ -60 об/мин,  $\tau$  = 2.3 и 3 мин.

При повышении содержания меди в исходном растворе с 0.14 до 1.16 г·дм<sup>-3</sup> наблюдается (при прочих равных условиях) постепенное увеличение степени извлечения меди от 71.5 до 90 % (табл. 11, рис. 8).

Данное явление подтверждает диффузионный характер процесса цементации меди, но контролируемый не скоростью подвода ионов меди к катоду (кдиф.  $Cu^{2+}$  понижается с повышением концентрации меди

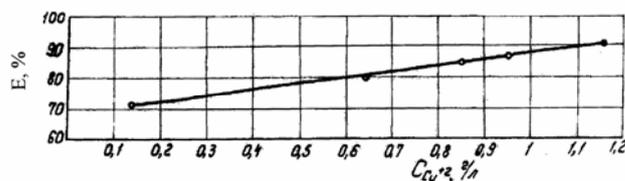


Рис. 8. Зависимость извлечения от концентрации меди в растворе при  $C_{H_2SO_4}$  = 1г/л,  $\tau$ =2.3 мин,  $n$  = 60 об/мин

Таблица 12

Расход серной кислоты при изменении содержания ее в исходном растворе и содержании  $Fe^{3+}$  4.61-4.65 г·дм<sup>-3</sup>

Наименование	Показатели		
	Содержание $H_2SO_4$ в исходном растворе, г·дм <sup>-3</sup>	3.74	6.53
Содержание $Fe^{3+}$ в исходном растворе, г·дм <sup>-3</sup>	4.61	4.65	4.68
Продолжительность контакта, мин	4.7	4.7	4.6
Содержание $H_2SO_4$ в растворе после цементации, г·дм <sup>-3</sup>	3.14	5.92	23.6
Изменение концентрации $H_2SO_4$ в растворе, г·дм <sup>-3</sup>	0.60	0.61	0.60

Таблица 13

Данные цементации меди в две стадии

Наименование	Цементация в одну стадию	Цементация в две стадии	
		1-стадия	2-стадия
Содержание меди в исходном растворе, г·дм <sup>-3</sup>	1.1	0.87	0.12
Содержание меди в растворе после цементации, г·дм <sup>-3</sup>	0.06	0.12	0.009
Извлечение меди, %	95.0	86.0	92.0
Продолжительность контакта раствора со скрапом, мин.	7.9	2.8	2.8
Общее извлечение	95	99.0	

в растворе [9]), а вероятно отводом продуктов реакции или другими факторами, происходящими в этом сложном электрохимическом процессе. Следует обратить внимание на то, что при некотором увеличении  $\tau$  (до 3 мин.) даже из сравнительно слабоконцентрированных по меди (0.25 г·дм<sup>-3</sup>) растворов достигается высокая степень извлечения меди – 94.5 %. Это обстоятельство свидетельствует о возможности применения барабанного цементатора для обезмеживания различного рода сточных вод и, в частности, для бедных растворов рудничного притока.

**Влияние содержания  $Fe^{3+}$  на процесс цементации меди при различной концентрации серной кислоты.**

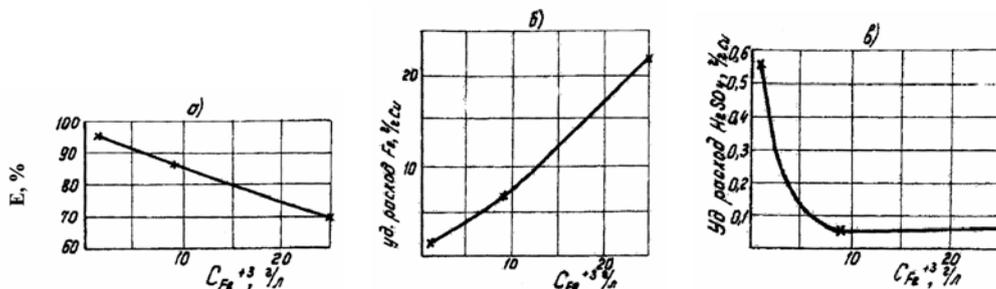
В растворах кучного и подземного выщелачивания медных руд содержание  $Fe^{3+}$  обычно составляет 1-2 г·дм<sup>-3</sup>, но в отдельных случаях может достигать 10 г·дм<sup>-3</sup>.

Условия опытов: растворы искусственно

приготовленные и соответствуют ионному составу, указанному в табл. 1.  $C_{H_2SO_4}$  - 1 г·дм<sup>-3</sup>;  $CCu$  - 1 г·дм<sup>-3</sup>;  $p/v_{п.}$  - 0.6 кг·дм<sup>-3</sup>;  $\tau$  - 4.6-4.7 мин.,  $n$  - 60 об/мин,  $C_{Fe^{3+}}$  от 1 до 25 г·дм<sup>-3</sup>.

С изменением концентрации  $Fe^{3+}$  от 1 до 25 г·дм<sup>-3</sup> извлечение меди снижается с 95 до 69.5 % (рис. 9а), а удельный расход железа возрастает до 22-кратного (рис. 9б). Одновременно нейтрализация серной кислоты резко уменьшается, ее удельный расход снижается от 0.56 до 0.06 – кратного при увеличении содержания  $Fe^{3+}$ , начиная с 9 г·дм<sup>-3</sup> (9в). Расход кислоты оставался постоянным (0.6 г·дм<sup>-3</sup>) при проведении опытов с растворами, содержащими железа 4.61-4.68 г·дм<sup>-3</sup> и концентрации серной кислоты в исходных растворах от 3.74 до 24.2 г·дм<sup>-3</sup> (табл. 12).

Рис. 9. Влияние концентрации  $Fe^{3+}$  на процесс цементации меди



На основании полученных данных можно предположить, что при значительном содержании  $\text{Fe}^{3+}$  предпочтительнее идет процесс его восстановления, чем нейтрализация серной кислоты. И только после восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  начинается процесс доизвлечения меди и потребление кислоты при контакте растворов с цементирующим агентом. В оптимальных условиях цементации расход кислоты независимо от ее исходной концентрации не превышает  $0.6 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ , что чрезвычайно важно, если при выщелачивании в тех или иных случаях потребуется применять крепкие сернокислые растворы. Было замечено, что повышенные концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  (до  $20 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ ) не оказывают существенного влияния на кинетику цементации и расходные коэффициенты по цементирующему агенту и кислоте.

#### **Цементация меди в две стадии**

Замечено, что в процессе цементации меди может идти "обратный" процесс – частичное растворение цементационной меди при контакте с кислородом воздуха после выхода ее из полости цементатора и остаточными ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

С целью уменьшения указанного явления цементировали медь в две стадии. Условия опытов:  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$   $-3 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ ;  $n - 60 \text{ об}/\text{мин}$ ,  $p/v_{\text{п}}$ ,  $- 0.6 \text{ кг}\cdot\text{дм}^{-3}$ . Если извлечение меди в одну ста-

дию при  $\tau = 7.9 \text{ мин}$  составило  $95 \%$ , то – в две стадии при общей  $\tau = 5.6 \text{ мин}$   $\sim 99 \%$  (табл. 13). Остаточное содержание меди во втором случае составило  $0.009 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$  при одновременном увеличении производительности цементаторов в 1.4 раза.

#### **Выводы**

1. Разработана оригинальная конструкция барабанного цементатора, позволяющая осуществить непрерывный механизированный процесс цементации меди с использованием железного скрапа; оптимальное соотношение диаметра к длине барабана составляет  $1/3-1/4$  [10, 12]; производительность цементатора определяется по формуле  $-Q = 47/\tau \cdot D^2 \cdot l \cdot a$ ,  $\text{м}^3/\text{ч}$ .

2. Оптимальными условиями работы цементатора при условии извлечения меди  $\geq 95\%$  являются: интенсивность вращения барабана ( $n$ ) в зависимости от его диаметра рассчитывается по формулам  $n_{\text{min}} = \frac{10.1}{\sqrt{D}}$  и  $n_{\text{max}} = \frac{19.7}{\sqrt{D}}$ ; плотность загрузки скрапа  $0.5-0.8 \text{ м}^2\cdot\text{дм}^{-3}$ ; продолжительность контакта раствора со скрапом 4.5 минуты; исходная кислотность раствора  $\text{pH} < 2$  [11].

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Сянвер Б.В., Цейдлер А.А. Гидрометаллургия меди (Зарубежный опыт). ЦНИИ и ТЭИ ЦМ, Москва, 1971.
2. А.С. 16811542 (СССР). Способ извлечения меди из бедных сернокислых растворов, содержащих железо. Авторы: Быков Н.А., Ситникова Н.К. Приоритет 24.05.1989.
3. Патент 2058403 (Россия). Способ извлечения цинка из бедных сернокислых растворов, содержащих железо. Авторы: Быков Н.А., Ситникова Н.К. Приоритет 22.06.1993.
4. Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. Металлургиздат, 1947.
5. Барабошкин С.Н. Гидрометаллургия меди. Metallurgizdat, 1941.
6. Справочник химика. "Химия", 1966.
7. Епископосян М.Л., Каковский И.А. Изучение кинетики цементации меди и серебра металлическим железом из хлоридных растворов. Цветные металлы, т. 38, №10, 1965, с. 15-19.
8. Епископосян М.Л., Каковский И.А. Изучение кинетики цементации меди и серебра металлическим железом из сульфатных растворов. Изв. Вузов, Цветная металлургия, т.9, №1, 1966, с. 34-40.
9. Матовский Ю.Д., Орлов А.И. Изучение коэффициента диффузии иона двухвалентной меди в растворах медного купороса. Труды Иркутского политехнического института, вып. 33, 1967, с. 78-82.
10. А.С. 380728 (СССР). Аппарат для непрерывной цементации металлов из раствора. Авторы: Халезов Б.Д., Чудаков В.Г., Ветренко Е.А. БИ №21, 1973.
11. А.С. 417507 (СССР). Способ извлечения меди из растворов цементацией. Авторы: Халезов Б.Д., Чудаков В.Г., Ветренко Е.А. БИ №8, 1974.
12. А.С. 1064632 (СССР). Устройство для непрерывной цементации металлов из растворов. Авторы: Буков Г.Д., Халезов Б.Д. и др. Приоритет 09.09.1980.
13. Плановский А.Б. Процессы и аппараты химической технологии. 1968.

#### **Коротко об авторах**

Халезов Б.Д. – кандидат технических наук, ГУ институт Металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург.  
 Ватолин Н.А. – академик, ГУ институт Металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург.  
 Макурин Ю.П. – доктор химических наук, УГТУ (УПИ), г. Екатеринбург.  
 Быков Н.А. – кандидат технических наук.

