

УДК 546.161

ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ХЛОРОАММОНИЙНЫМ МЕТОДОМ

Крайденко Р.И.

Томский политехнический университет

Исследованы процессы взаимодействия хлорида аммония с основными компонентами медно-никелевых концентратов – оксидов меди, никеля, железа. Рассчитана термодинамика химических реакций. Проведены термогравиметрические анализы. Определены кинетические параметры – энергия активации и константа скорости реакций взаимодействия хлорида аммония с оксидами меди, никеля, железа. Предложена технологическая последовательность операций, позволяющая выделить из смеси индивидуальные оксиды.

Введение

Повышенные требования к экологической безопасности протекания процессов переработки различных руд и их концентратов вынуждают искать альтернативные вскрывающие реагенты. В промышленной практике большее применение получили сернокислотный и хлорный способы переработки. Сернокислотные способы являются трудоемкими, осложнены образованием большого количества сточных вод, более перспективными выглядят хлорные способы, но и использование соляной кислоты имеет свои трудности. Более экологически безопасным хлорирующим реагентом по сравнению с соляной кислотой может стать хлорид аммония. NH_4Cl при нормальных условиях твердое, не токсичное вещество, при нагревании разлагается до газообразных аммиака и хлороводорода [1], таким образом хлорид аммония является удобным и безопасным носителем хлор иона.

В рамках данной работы изучена возможность разделения оксидов меди и никеля из рудного концентрата, прошедшего предварительный окислительный обжиг, хлороаммонийным методом. Основная примесь таких концентратов оксид железа. Детально изучались закономерности хлорирования оксидов меди, никеля и железа.

Термодинамический анализ и термогравиметрические исследования

Термодинамические расчеты возможности хлорирования оксидов меди, никеля и железа хлоридом аммония представлены в *таблице 1*. При рас-

четах учитывалось, что хлорид аммония при 611 К полностью разлагается на аммиак и хлороводород. Термодинамические расчеты показали, что равновесие процесса хлорирования оксида меди смещено в сторону образования хлорида меди при 551 К, процесс хлорирования оксида никеля возможен во всем исследуемом интервале температур. Термодинамически хлорирование оксида железа хлоридом аммония возможно при температуре выше 691 К, хлороводородом при температуре ниже 404 К.

Были проведены термогравиметрический и дифференциальнотермический анализы взаимодействия оксидов меди, никеля и железа с хлоридом аммония. Эксперименты проводились на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе – дериватографе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA instruments Universal V4.2E. Масса образца – до 25 мг. Чувствительность весов – 0,1 мкг. Калориметрическая точность/воспроизводимость – $\pm 2\%$ (по металлическим стандартам). Чувствительность ДТА – 0,001 °С. Термопары – Pt / Pt-Rh. Тигли: платиновые (40 мкл.)

На *рисунке 1* представлены данные термического анализа взаимодействия оксида меди (II) с хлоридом аммония. Хлорид аммония брали с двукратным избытком относительно стехиометрии при условии, что образуется хлорид меди, аммиак и вода. Смесь состояла из 0,5 г. CuO (27,2%) и 1,338 г. (72,8%) NH_4Cl .

При 200 °С начинается разложение хлорида аммония с выделением газообразного аммиака и хлороводорода, а также хлорирование оксида меди с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot n \text{NH}_4\text{Cl}$. При 285 °С возгоняется избыточный хлорид аммония в виде

Таблица 1. Энергия Гиббса реакции хлорирования оксидов меди, никеля и железа хлоридом аммония.

T, K	300	400	500	600	700	800
$\text{CuO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (до 600 К, включительно) $\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (выше 600 К)						
ΔG (кДж/моль·К)	110	66	22	-21	-25	-14
$\text{NiO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NiCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (до 600 К, включительно) $\text{NiO} + 2\text{HCl} = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (выше 600 К)						
ΔG (кДж/моль·К)	-1163	-1207	-1250	-1292	-35	-23
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{FeCl}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (до 600 К, включительно) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (выше 600 К)						
ΔG (кДж/моль·К)	507	374	244	116	104	138

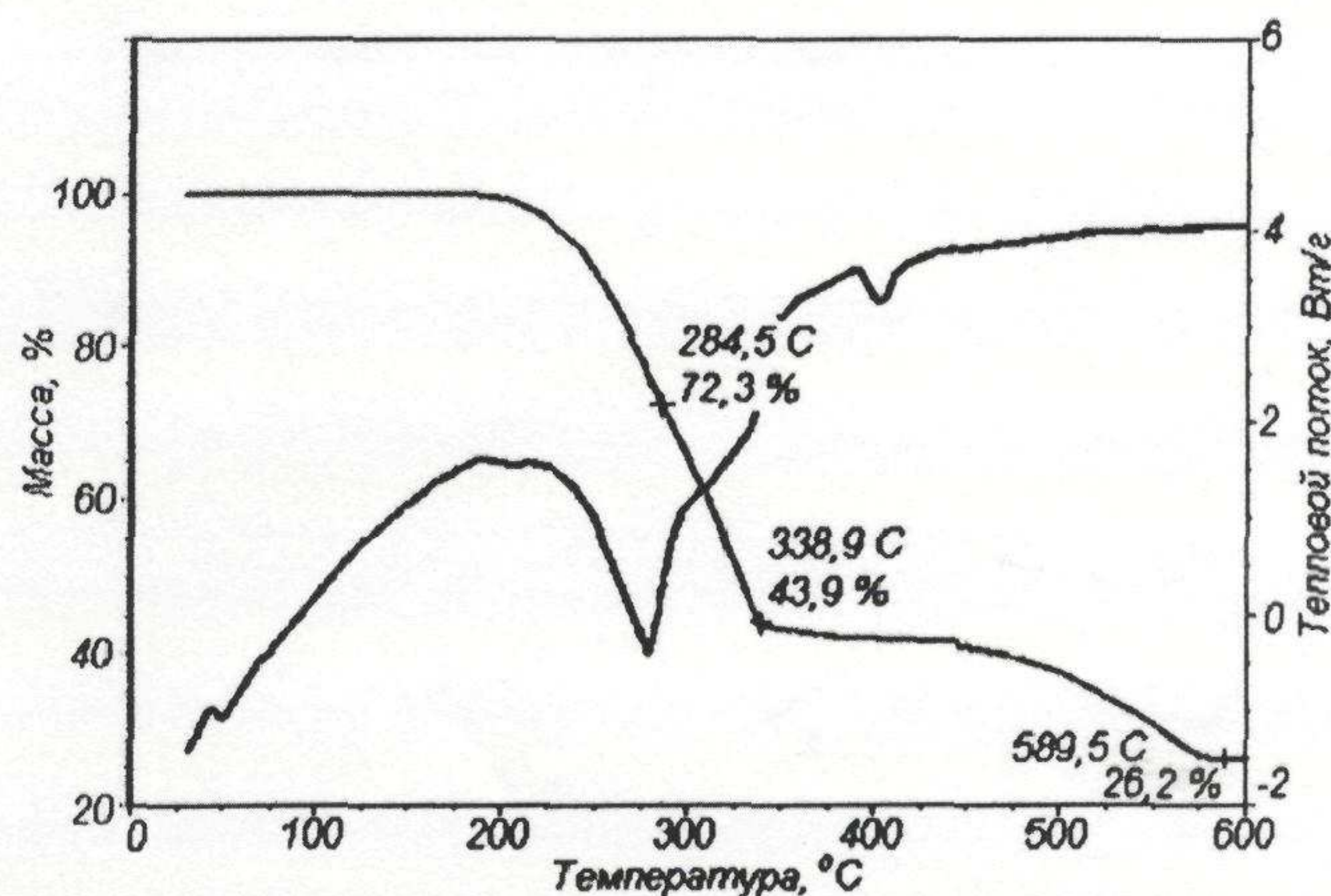
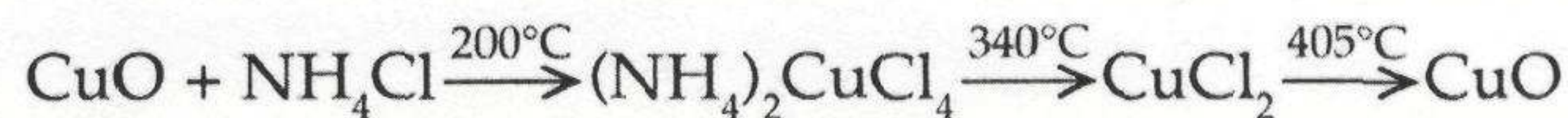


Рис. 1. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия оксида меди (II) с хлоридом аммония. Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера образца – атмосферный воздух.

газообразных аммиака и хлороводорода. В результате нагревания $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$ разлагается до CuCl_2 при 340 °С, который, в свою очередь, при 405 °С подвергается пирогидролу с образованием оксида меди.

На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции хлорирования оксида меди хлоридом аммония:



На рисунке 2 представлены данные термического анализа взаимодействия оксида никеля (II) с хлоридом аммония. Хлорид аммония брали с двукратным избытком относительно стехиометрии при условии, что образуется хлорид никеля, амми-

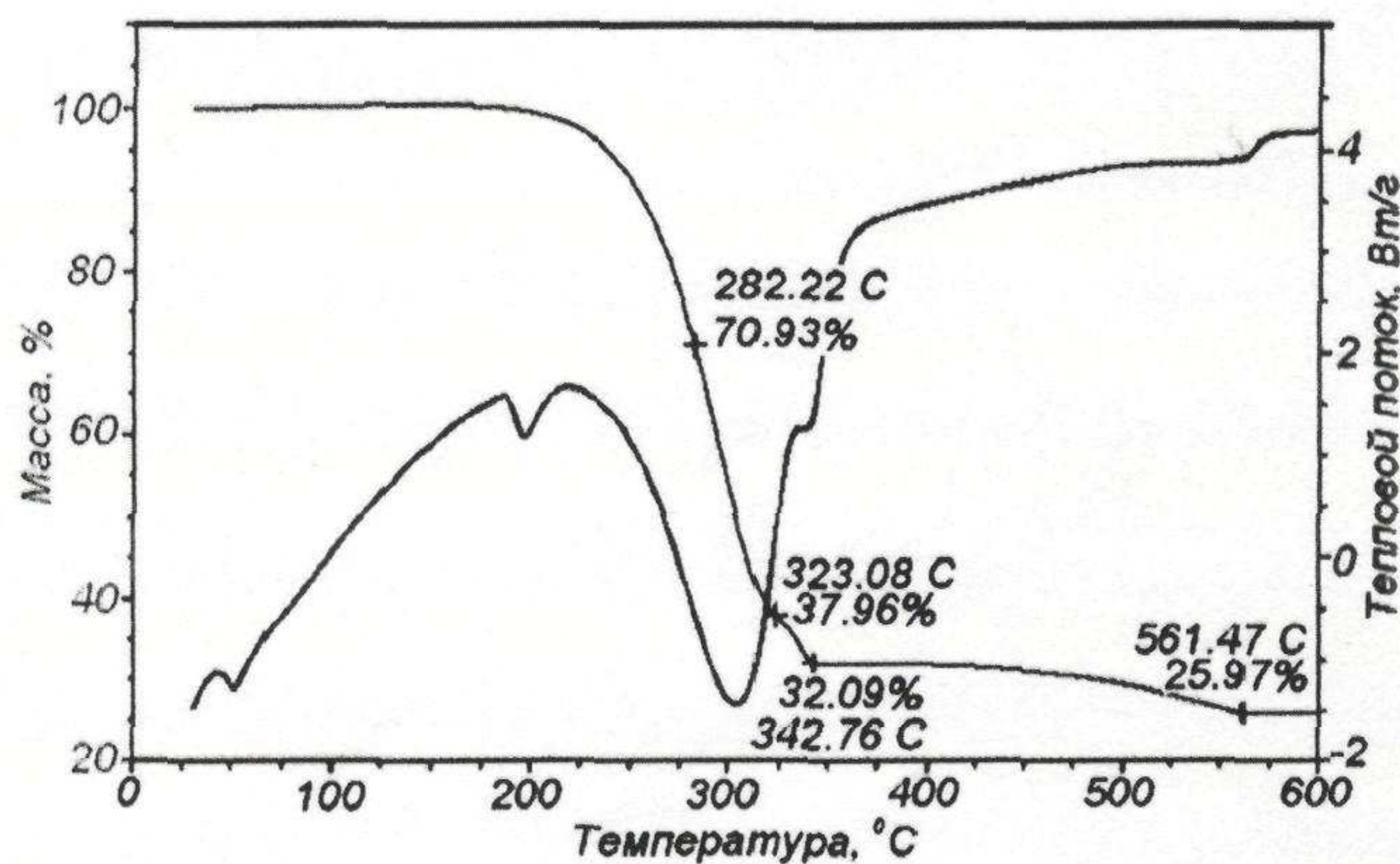


Рис. 2. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия оксида никеля (II) с хлоридом аммония. Скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера образца – атмосферный воздух.

ак и вода. Смесь состояла из 0,5 г. NiO (25,95%) и 1,427 г. (74,05%) NH_4Cl .

При 200 °С начинается разложение хлорида аммония с выделением газообразного аммиака и хлороводорода, а так же хлорирование оксида никеля с образованием $\text{NiCl}_2 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$. При 280 °С возгоняется избыточный хлорид аммония в виде газообразных аммиака и хлороводорода. В результате нагревания NH_4NiCl_3 разлагается до NiCl_2 при 325 °С, который, в свою очередь при 345 °С подвергается пирогидролу с образованием оксихлорида никеля, который заканчивается при 560 °С образованием оксида никеля.

На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции хлорирования оксида никеля хлоридом аммония:



На рисунке 3 представлены графики взаимодействия оксида железа (III) с хлоридом аммония. Хлорид аммония брали с двукратным избытком относительно стехиометрии при условии, что образуется гексахлороферрат аммония, аммиак и вода. Смесь состояла из 1 г. Fe_2O_3 (11 %) и 8,025 г. (89 %) NH_4Cl .

При 200 °С начинается разложение хлорида аммония в виде газообразных хлороводорода и аммиака, а так же процесс хлорирования оксида

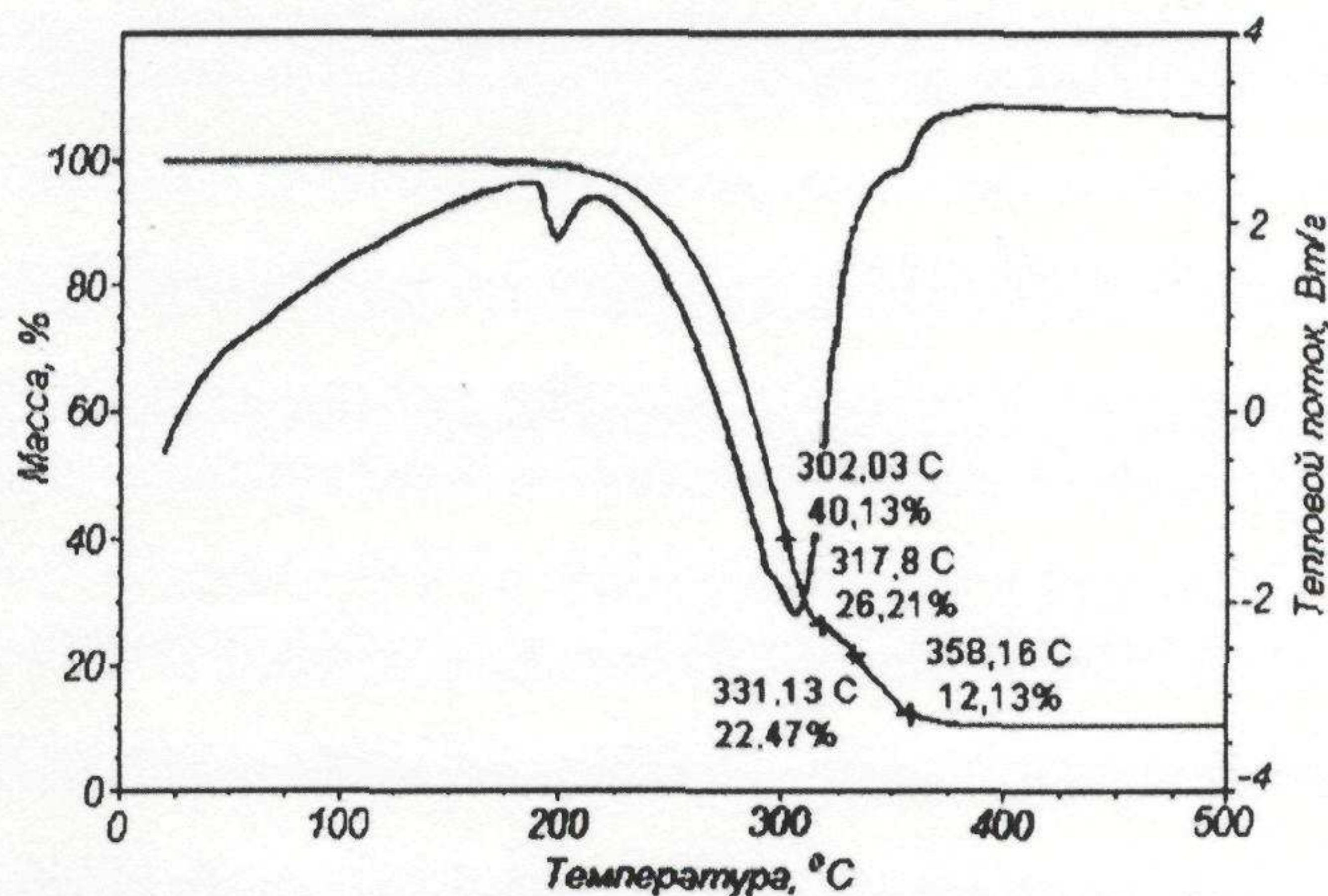


Рис. 3. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия оксида железа (III) с хлоридом аммония. Скорость нагрева 5 °С/мин, атмосфера образца — атмосферный воздух.

железа. При 300 °С разлагается избыточный хлорид аммония. В результате нагревания первоначальный фтороаммонийный комплекс железа $\text{NH}_4\text{FeCl}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$ разлагается до NH_4FeCl_4 — 320°С. NH_4FeCl_4 при нагревании разлагается до трихлорида железа. Процессы разложения хлороаммонийных комплексов протекают с выделением газообразных аммиака и хлороводорода. Образующийся хлорид железа подвергается пирогидролизу с образованием оксида железа.

На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции хлорирования оксида железа хлоридом аммония:



Кинетические исследования

Для исследования кинетических параметров хлорирования оксидов меди, никеля и железа хлоридом аммония была собрана лабораторная установка, представленная на рисунке 4.

В тигель помещали навеску, которую подвешивали на весы и опускали в печь с заданной температурой. По убыли массы определяли кинетические характеристики взаимодействия оксидов металлов с хлоридом аммония.

Зависимость степени превращения от времени при различных температурах для процесса хлори-

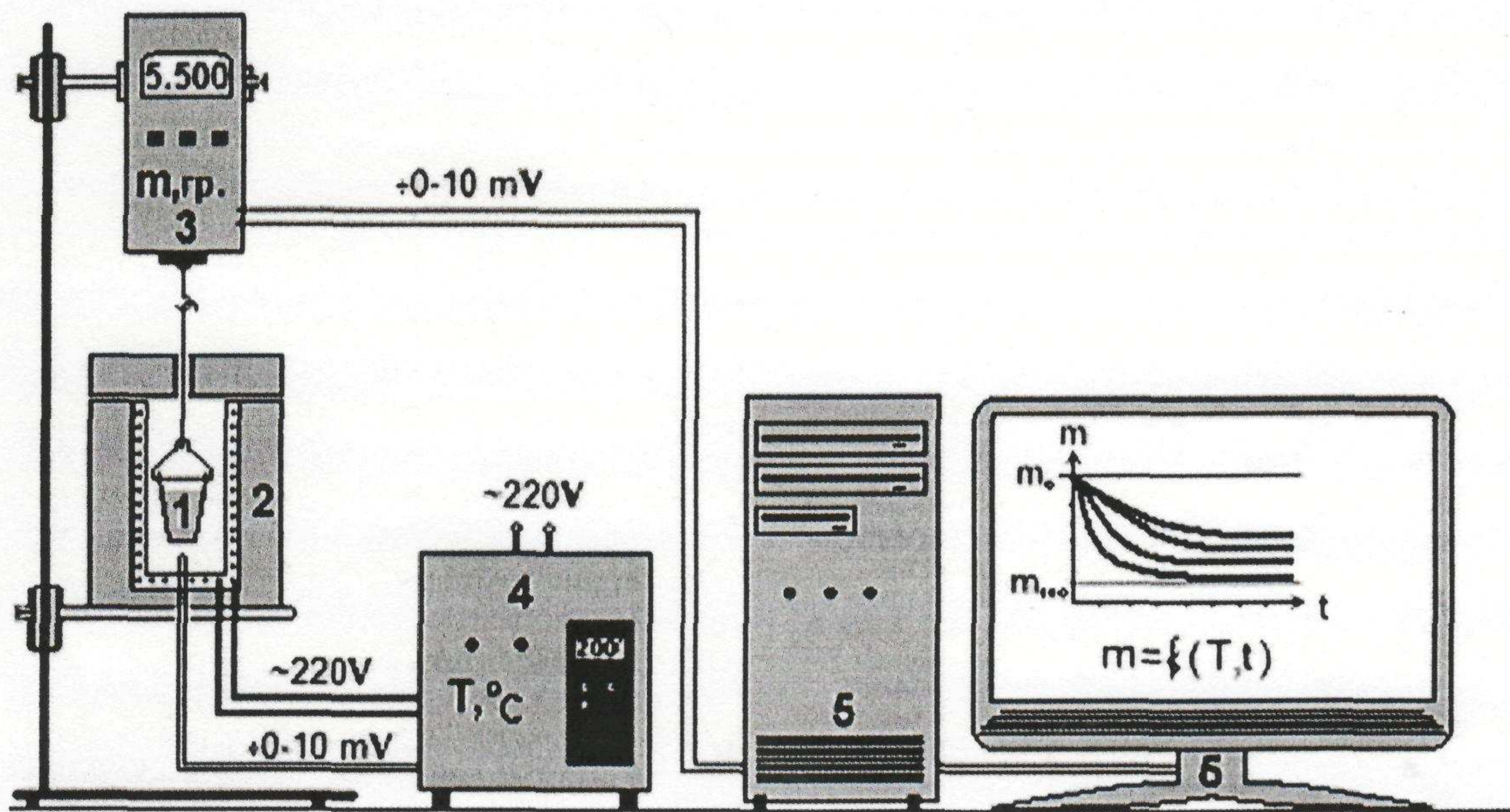


Рис. 4. Лабораторная установка: 1 — платиновый тигель с навеской, 2 — печи нагрева, 3 — весы, 4 — микропроцессорный программный регулятор «Термолюкс», 5 — блок обработки сигнала весов, 6 — монитор

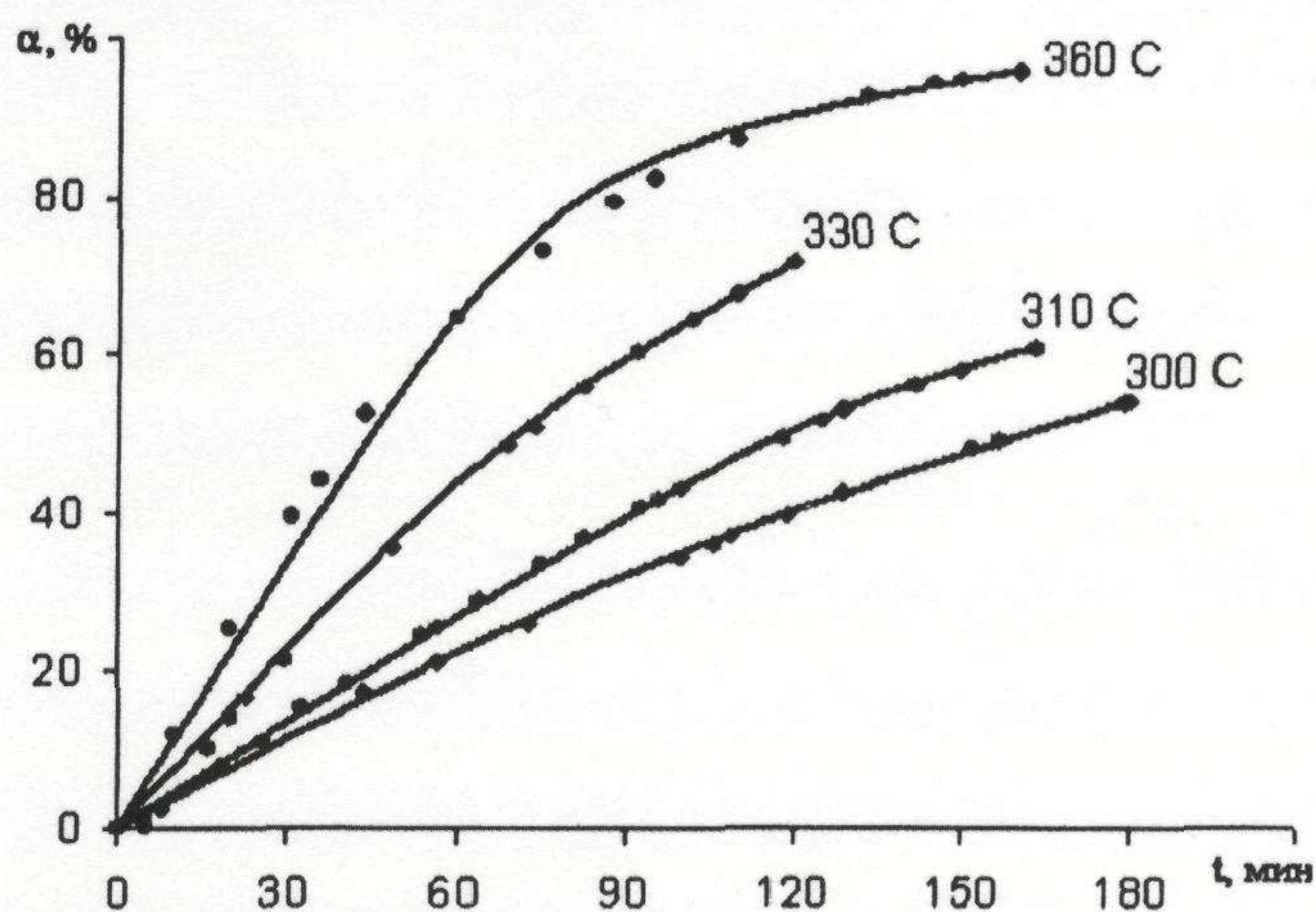


Рис. 5. Зависимости степени реагирования от времени для процесса хлорирования оксида меди.

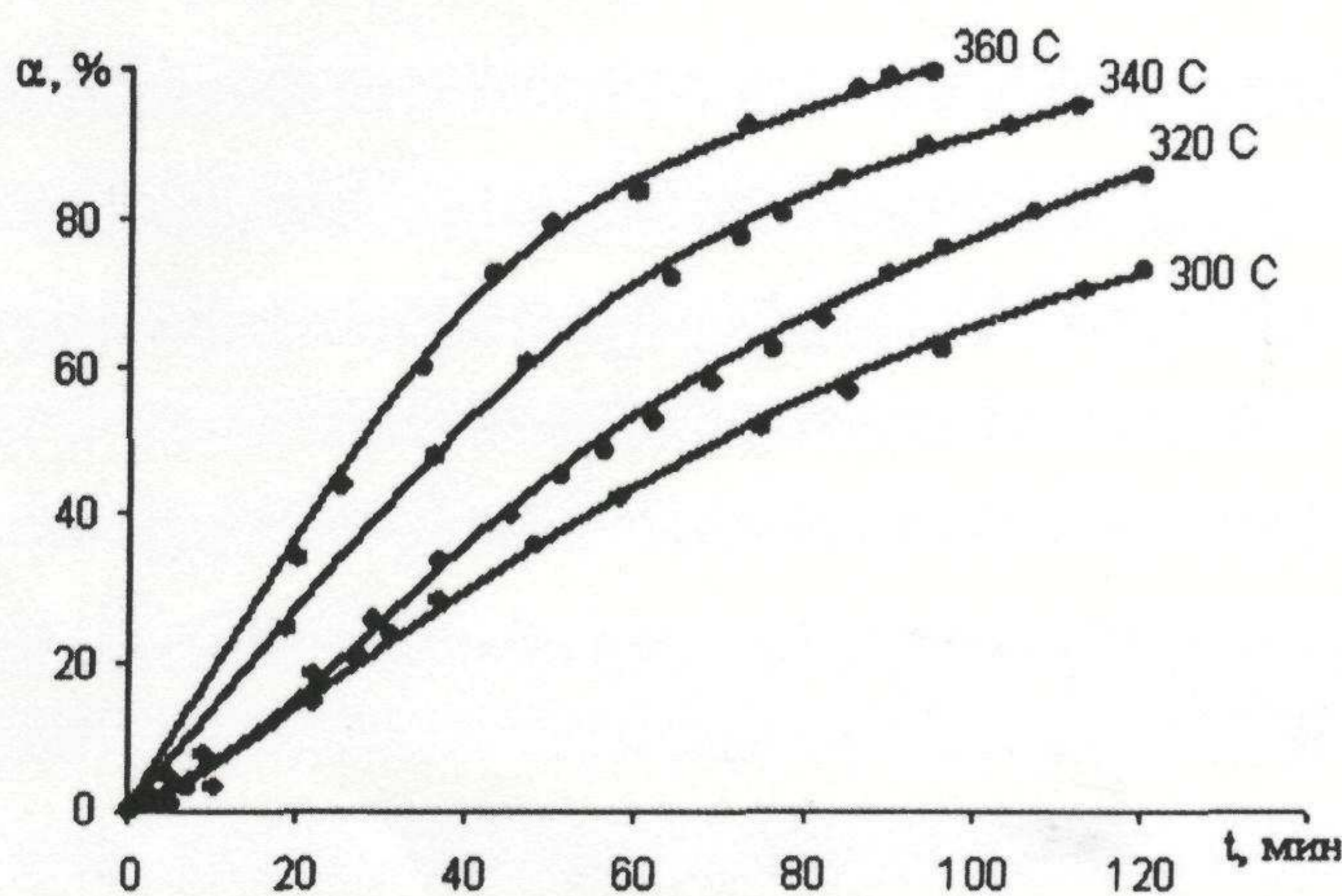


Рис. 6. Зависимости степени реагирования от времени для процесса хлорирования оксида никеля.

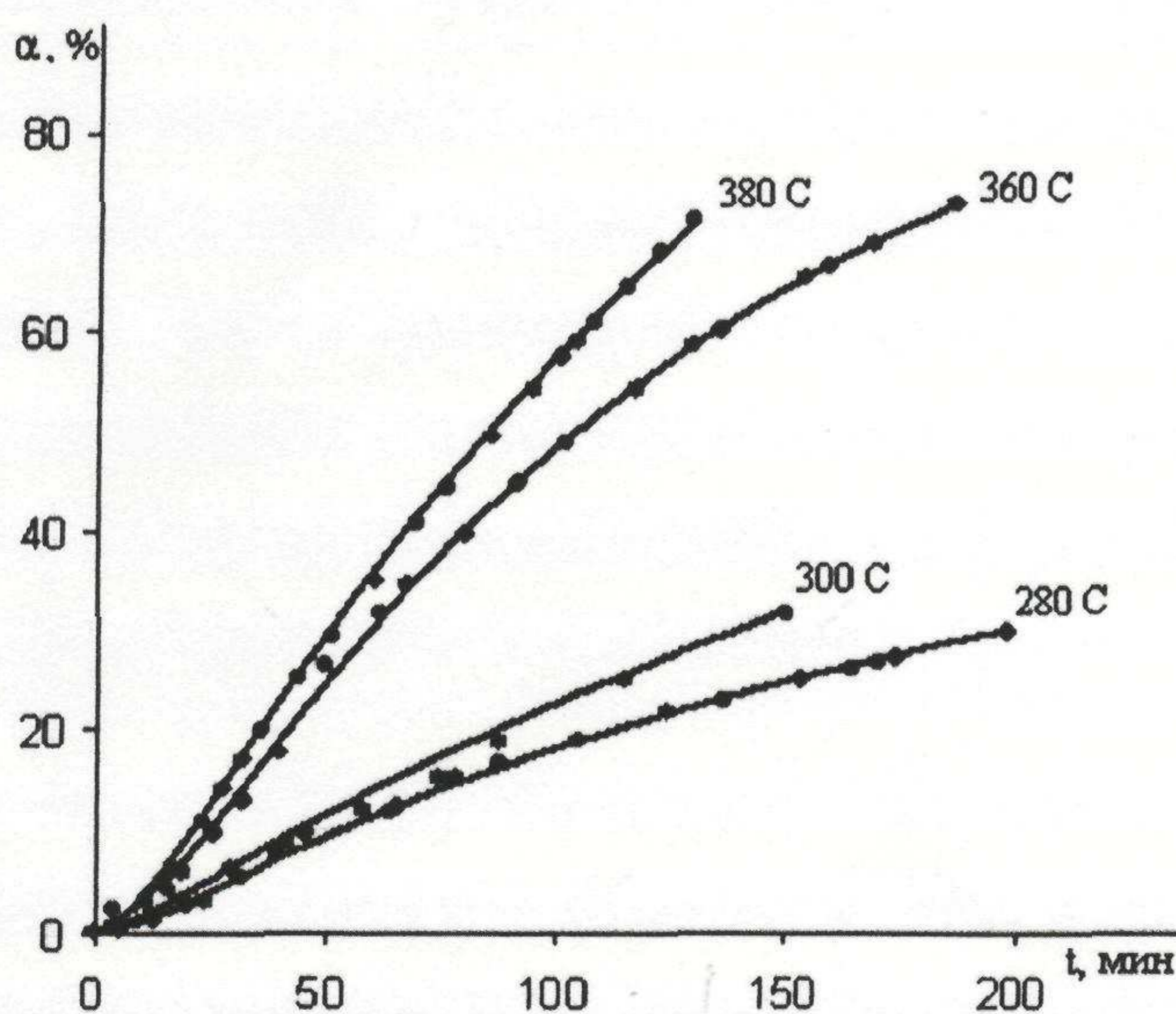


Рис. 7. Зависимости степени реагирования от времени для процесса хлорирования оксида железа.

рования оксида меди (II) хлоридом аммония представлена на рисунке 5.

Экспериментальные данные с достаточной точностью описываются уравнением сокращающейся сферы, выведена зависимость степени превращения (α) от времени (τ) и температуры (T):

$$\alpha = 1 - \left(1 - 1,59 \cdot e^{-\frac{51900}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3$$

Энергия активации процесса составила 51,9 кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области реагирования. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Зависимость степени превращения от времени при различных температурах для процесса хлорирования оксида никеля (II) хлоридом аммония представлена на рисунке 6.

Экспериментальные данные с достаточной точностью описываются уравнением сокращающейся сферы, выведена зависимость степени превращения (α) от времени (τ) и температуры (T):

$$\alpha = 1 - \left(1 - 1,1 \cdot e^{-\frac{47600}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3$$

Энергия активации процесса составила 47,6 кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области реагирования. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Зависимость степени превращения от времени при различных температурах для процесса хлорирования оксида железа (III) хлоридом аммония представлена на рисунке 7.

Экспериментальные данные с достаточной точностью описываются уравнением сокращающейся сферы, выведена зависимость степени превращения (α) от времени (τ) и температуры (T):

$$\alpha = 1 - \left(1 - 0,09 \cdot e^{-\frac{41600}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3$$

Энергия активации процесса составила 41,6 кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области реагирования. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Технологическая схема

На основании проведённых исследований процессов взаимодействия оксидов меди, никеля и железа с хлоридом аммония была разработана технологическая схема процесса разделения рудного концентрата, прошедшего предварительный окис-

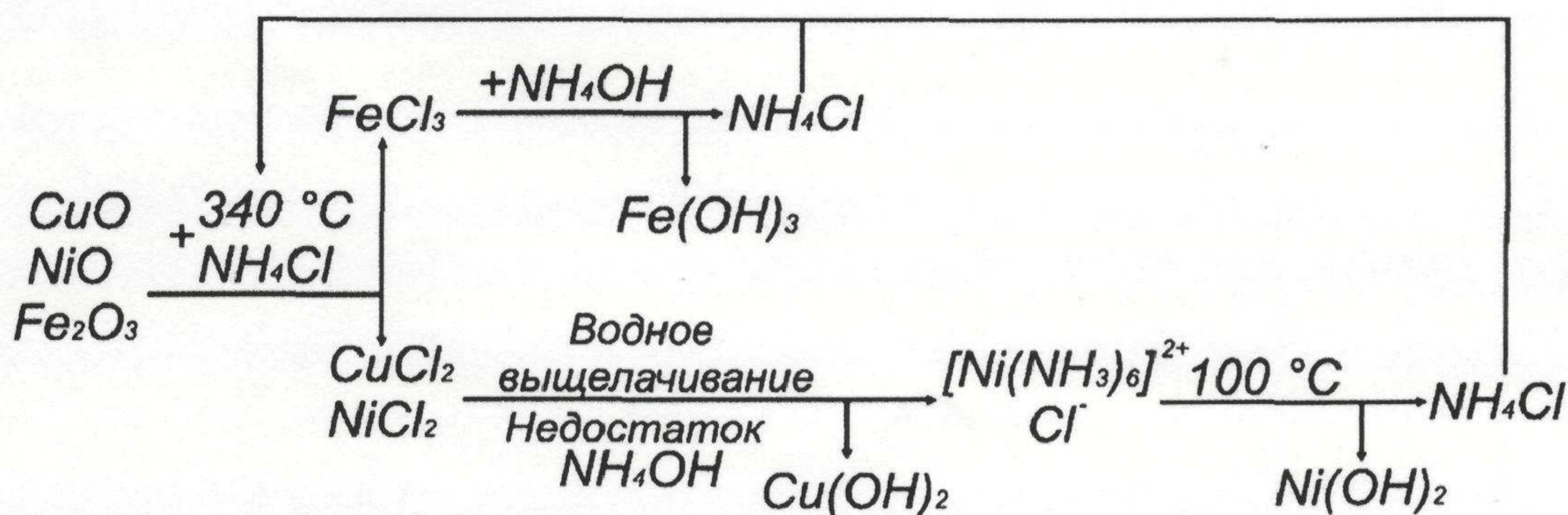


Рис. 8. Технологическая схема выделения из минеральной смеси оксидов меди и никеля

лительный обжиг, на индивидуальные оксиды, представленная на рисунке 8.

Единственным вскрывающим реагентом, используемым для данного процесса, является хлорид аммония (NH_4Cl), который регенерируется и возвращается в голову процесса для разложения новой партии сырья.

Исходный концентрат поступает в барабанную вращающуюся печь для взаимодействия с хлоридом аммония при температуре $340\text{ }^\circ\text{C}$; в результате получается смесь хлоридов. При этом сублимационно отделяется примесь железа в виде трихлорида железа (температура сублимации FeCl_3 , $320\text{ }^\circ\text{C}$). Полученная шихта подвергается водному выщелачиванию (возможно отделение на вакуумном фильтре твердой фракции, являющейся микропримесями: оксидами алюминия, кремния и др., не взаимодействующими с хлоридом аммония), в растворе остаются хлориды меди и никеля. При добавление к раствору недостатка аммиачной воды происходит образование гидроксида меди, который отфильтровывается на вакуумном фильтре. Раствор, представляющий собой аммиакат никеля, подвергается кипячению для разрушения аммиаката никеля до гидроксида, который отфильтровывается на вакуумном фильтре. Остаточный раствор упаривается для получения хлорида аммония, который поступает на вскрытие следующей партии минеральной смеси.

Таким образом, достигается поставленная задача – выделение из медно-никелевого концентрата оксида меди и оксида никеля.

Выводы

1. Термодинамические расчеты показали возможность проведения реакций хлорирования хлоридом аммония оксидов меди и никеля при 600 K ;
2. Термические анализы показали, что образование хлоридов меди, никеля, железа протекает через стадии образования хлороаммонийных ком-

плексов, которые последовательно разлагаются до хлоридов;

3. Зависимость степени превращения от времени для процесса

хлорирования оксида меди описывается следующим уравнением:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 1,59 \cdot e^{-\frac{51900}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3;$$

хлорирования оксида никеля описывается следующим уравнением:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 1,1 \cdot e^{-\frac{47600}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3;$$

хлорирования оксида железа описывается следующим уравнением:

$$\alpha = 1 - \left(1 - 0,09 \cdot e^{-\frac{41600}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3;$$

4. Предложена технологическая последовательность хлороаммонийного цикла переработки медно – никелевого концентрата с выделением в отдельные фракции оксида меди и оксида никеля.



Библиография

1. Химическая энциклопедия. В 5 т.: т. 1. Гл. ред. Кнунянц И.Л. // М., Советская энциклопедия, 1988, 623с.
2. Химическая технология неорганических веществ. В 2 кн. Кн. 1. Т.Г. Ахметов, Р.Т.Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др.; Под ред. Т.Г. Ахметова. // М., Высш. шк., 2002, 688 с.
3. Химическая технология неорганических веществ. В 2 кн. Кн. 2. Т.Г. Ахметов, Р.Т.Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др.; Под ред. Т.Г. Ахметова. // М., Высш. шк., 2002, 533 с.
4. А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко. Галогенаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты. // Химическая промышленность сегодня, №3, 2007, с. 6 – 11
5. А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко. Способ хлороаммонийного обезжелезивания минерального сырья. // Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2006105368/15(005800)