

**МЕТАЛЛУРГИЯ И ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ОБУЧЕНИИ ОБОГАЩЕНИЯ,
ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОДГОТОВКИ ИНЖЕНЕРНЫХ КАДРОВ**

УДК 546:669.04

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУРЬМЯНОГО КЕКА В СРЕДЕ ОКСИДА
МАРГАНЦА (IV), СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ХЛОРИДА НАТРИЯ**

*Маймекон З.К., Самбаева Д.А., Туңгучбекова Ж.Т., Исмагиллаев С.П.
Кыргызско-Турецкий Университет «Манас», г.Бишкек, Кыргызстан*

*Институт горного дела и горных технологий им.академика У Асаналиева КГТУ им.И.Раззакова, г.Бишкек,
Кыргызстан*

В статье изложены физико-химические основы выщелачивания сурьмяного кека в среде оксида марганца (IV), серной кислоты и хлорида натрия

The article describes the physical and chemical bases of antimony leaching in manganese oxide (IV), sulfuric acid and sodium chloride medium

В настоящее время на Кадамжайском сурьмяном комбинате образовались многоотходные отходы: пески хвостохранилища, штейн, шлак, забалансовая руда, кеки отвальные и печные выломки. В наиболее неблагоприятном состоянии находятся соленакопители комбината, которые служат для хранения электролита, образующегося при выщелачивании сурьмы с последующим электролизом по гидрометаллургической схеме производства.

С учетом изложенных выше обстоятельств в настоящей работе организованы процессы выщелачивания сурьмяного кека (содержание сурьмы до 3%) оксидом марганца (IV), серной кислоты и хлоридом натрия. Формирование физико-химической модели осуществлено путем определения потенциально возможных в равновесии фаз, зависимых компонентов и состав системы по независимым компонентам при минимуме изобарно-изотермического потенциала [1,2]. В термодинамических расчетах предусмотрены возможные молекулярные и ионные уравнения химических реакций, найдено мольное соотношение компонентов в растворе и

определена структурная матрица изучаемой системы, состоящей из сурьмяного кека-оксида марганца (IV)-серной кислоты-хлорида натрия; соответственно проведена большая аналитическая работа по подготовке исходных данных и расчета термодинамических функций (табл.1).

Определен химический состав многокомпонентной гетерогенной системы в виде: Si (0.67), Fe(0.40), Al (0.05), Ca(0.03), Mg(0.0), S(0.2), As(0.0), Sb(0.02), Cl (1.1), H (0.07), O(1.52) (табл.2-4), рассчитаны равновесные составы водного раствора и найдены концентрации заряженных частиц (табл.6) и молекул, образующихся в растворе за счет окислительно-восстановительных процессов.

Результаты исследований позволили определить термодинамические параметры системы (G, H, S, U, Cp), рассчитать равновесный состав, pH, Eh, ионную силу (I) раствора и установить концентрационное распределение отдельных компонентов и заряженных частиц в фазах (ж, г, тв) при температуре 288-358K (15-85°C), давлении P=10⁵ Па (1 бар). Ниже приведены данные только при температуре 298K и давлении 1бар (табл.1-6).

Таблица 1

Физико-химические параметры

температура, К	298	G 10 ⁻⁶ , Дж	-2.66	Eh, В	1.15
давление 10 ⁻⁵ , Па	1	H 10 ⁻⁶ , Дж	-2.99	pe	19.41
объем, м ³	0.004120	S 10 ⁻² , Дж/К	1.47	pH	1.96
масса, кг	0.324	U 10 ⁻⁶ , Дж	-2.97	ионная сила (I)	10.00
плотность 10 ⁻³ , кг/м ³	78.65	Cp 10 ⁻² , Дж	0.90	-	-

Таблица 2

Параметры фазы

название фазы	объем 10 ⁶ , м ³	количество молей	масса 10 ³ , кг	плотность 10 ⁻³ , кг/м ³	вес, %
Водный раствор	25.21521	2.26e+00	193.88	7.69e+00	59.82
Газ	4066.33136	1.66e-01	5.32	1.31e-03	1.64
NaCl	0	9.19e-01	53.69	0.00e+00	16.57
SiO ₂	27.74281	1.01e+00	60.92	2.20e+00	18.80
Al ₂ O ₃	0	6.99e-03	0.71	0.00e+00	0.22
Fe ₂ O ₃	1.0559	3.49e-02	5.57	5.28e+00	1.72
Sb ₂ O ₅	0	1.23e-02	3.99	0.00e+00	1.23

Независимые компоненты

Таблица 3

комп.	химический состав	дисперсия баланса массы	моляльность	мг/кг раствора	химический потенциал	log вел.мол-ти
Si	1.01	7.05e-11	9.20e-07	2.58e-02	-203739	-6.04
Fe	0.07	1.10e-09	1.08e-06	6.03e-02	-88769	-5.97
Al	0.05	6.76e-11	2.52e-01	6.79e+03	-188778	-0.60
Ca	0.03	1.90e-09	1.97e-01	7.90e+03	-184536	-0.71
Mg	0.003	2.59e-09	2.14e-02	5.19e+02	-159891	-1.67
S	1.20	1.86e-09	7.94e+00	2.55e+05	-117830	0.90
As	0.004	4.63e-10	2.83e-02	2.12e+03	-96915	-1.55
Sb	0.02	5.11e-09	0.00e+00	0.00e+00	-98590	-
Mn	1.00	1.99e-09	6.62e+00	3.64e+05	-113133	0.82
Cl	1.00	2.25e-09	5.39e-01	1.91e+04	-4022	-0.27
Na	1.00	-3.58e-10	5.39e-01	1.24e+04	-87793	-0.27
H	2.00	1.59e-11	1.52e+00	1.53e+03	-28793	0.18
O	8.24	1.61e-08	3.19e+01	5.10e+05	-206	1.50

Таблица 4

Зависимые компоненты

комп.	гТ 10 ⁻⁶ Дж/моль	кол.молей	мг/кг раст. или вес. %	log вел.моль	коэф. актив.	log коэф. актив	ln вел. актив.
Газ							
HCl	-0.14	7.25e-09	0.00	-8.14	0.99	0.00	-16.95
O ₂	-0.0017	8.32e-02	50.00	-1.08	1.00	0.00	-0.69
Твердая фаза							
NaCl	-0.38	9.19e-01	42.99	-0.04	1.00	0.00	0.00
SiO ₂	-0.85	1.01e+00	48.78	0.01	1.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	-1.58	6.99e-03	0.57	-2.16	1.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	-0.75	3.49e-02	4.46	-1.46	1.00	0.00	0.00
Sb ₂ O ₅	-0.83	1.23e-02	3.19	-1.91	1.00	0.00	0.00

Таблица 5

Параметры газа

компонент	фугитивность	log фуг.	парц. давл.	log пар. давл.	log коэф. фугит.	коэф. фугит.
HCl	4.33e-08	-7.36e+00	4.36e-08	-7.36e+00	-2.35e-03	0.99
O ₂	5.00e-01	-3.01e-01	5.00e-01	-3.01e-01	-2.78e-04	1.00
SO ₂	8.32e-35	-3.41e+01	8.32e-35	-3.41e+01	0.00e+00	1.00
H	1.91e-57	-5.67e+01	1.91e-57	-5.67e+01	0.00e+00	1.00
OH	5.48e-28	-2.73e+01	5.48e-28	-2.73e+01	0.00e+00	1.00

Таблица 6

Зависимые компоненты

комп.	гТ 10 ⁻⁶ Дж/моль	моляльность	количество молей	мг/кг раст. или вес. %	log вел. мол-ти	коэф. актив.	log коэф. актив	ln вел. актив.
Водный раствор								
Al ⁺³	-0.46	2.51e-01	3.80e-02	6.79e+00	-0.60	8.92e+03	3.95	5.01
AlOH ⁺²	-0.69	1.30e-04	1.97e-05	5.73e-03	-3.89	1.33e+03	3.12	-4.46
Ca ⁺²	-0.55	9.31e-03	1.41e-03	3.73e-01	-2.03	15.34	1.19	-4.65
CaCl ⁺	-0.68	6.79e-02	1.03e-02	5.13e+00	-1.17	4.74	0.68	-3.84
CaCl ₂ [*]	-0.81	1.09e-01	1.64e-02	1.21e+01	-0.96	5.82	0.77	-3.16
CaHSiO ₃ ⁺	-1.64	5.58e-14	8.43e-15	6.54e-12	-13.25	12.17	1.09	-30.72
CaOH ⁺	-0.78	4.71e-14	7.11e-15	2.69e-12	-13.33	3.44	0.54	-32.16
Cl ⁻	-0.13	6.44e-06	9.73e-07	2.28e-04	-5.19	3.94e+04	4.60	-4.08
Fe ⁺²	-0.15	4.05e-14	6.12e-15	2.26e-12	-13.39	85.2563	1.93	-29.10
Fe ⁺³	-0.04	5.07e-09	7.66e-10	2.83e-07	-8.30	1.70e+03	3.23	-14.37
FeCl ⁺	-0.28	2.68e-13	4.05e-14	2.45e-11	-12.57	39.32	1.60	-27.98
FeCl ⁺²	-0.17	1.07e-06	1.61e-07	9.76e-05	-5.97	1.08e+03	3.03	-9.47

FeO ⁺	-0.26	1.63e-10	2.46e-11	1.17e-08	-9.79	45.73	1.66	-21.42
H ₂ AsO ₄ ⁻	-0.76	5.79e-07	8.75e-08	8.17e-05	-6.24	4.83e+03	3.68	-8.59
H ₃ AsO ₄ [*]	-0.77	2.83e-02	4.27e-03	4.01e+00	-1.55	0.37	-0.44	-7.28
HAsO ₄ ⁻²	-0.75	1.10e-17	1.67e-18	1.55e-15	-16.96	2.20e+09	9.34	-20.24
HClO [*]	-0.14	2.27e-12	3.42e-13	1.19e-10	-11.64	1.59	0.20	-29.06
HSO ₄ ⁻	-0.73	1.31e+00	1.98e-01	1.28e+02	0.12	3.61e+03	3.56	5.76
Mg ⁺²	-0.45	3.11e-03	4.70e-04	7.57e-02	-2.51	2.61e+02	2.42	-2.91
MgCl ⁺	-0.58	1.82e-02	2.76e-03	1.09e+00	-1.74	1.44e+02	2.16	-1.74
Mn ⁺²	-0.25	4.80e-07	7.25e-08	2.64e-05	-6.32	22.71	1.36	-14.13
Mn ⁺³	-0.14	1.66e-15	2.51e-16	9.13e-14	-14.78	5.21e+03	3.72	-28.18
MnCl ⁺	-0.38	2.20e-05	3.32e-06	1.99e-03	-4.66	1.59	0.20	-12.97
MnSO ₄ [*]	-0.97	6.62e+00	1.00e+00	1.00e+00	0.82	5.82	0.77	0.95
Na ⁺	-0.26	4.13e-01	6.24e-02	9.50e+00	-0.38	1.20	0.08	-3.41
NaCl [*]	-0.38	6.28e-02	9.48e-03	3.67e+00	-1.20	5.82	0.77	-3.71
SO ₄ ⁻²	-0.72	2.30e-06	3.47e-07	2.21e-04	-5.64	1.08e+09	9.03	5.11
SiO ₂ [*]	-0.85	4.60e-07	6.94e-08	2.76e-05	-6.34	28.92	1.46	-13.93
HCl [*]	-0.14	9.82e-02	1.48e-02	3.58e+00	-1.01	0.01	-2.00	-9.62
H ⁺	-0.01	2.35e-02	3.54e-03	2.36e-02	-1.63	0.05	-1.31	-9.47
H ₂ O	-0.24	5.86e+00	8.85e-01	1.59e+01	0.77	1.00	0.00	-0.94

В результате проведенных исследований впервые составлена химическая матрица многокомпонентной гетерогенной системы: сурьмяной кек-оксид марганца (IV) - серная кислота- хлорид натрия /Si (0.67), Fe(0.40), Al (0.05), Ca(0.03), Mg(0.0), S(0.2), As(0.0), Sb(0.02), Cl (1.1), H (0.07), O(1.52) и осуществлено моделирование при минимуме энергии Гиббса. На основании анализа реакций взаимодействия сурьмяного кек с выщелачивающим агентом в растворе показано, что сурьма сначала переходит в хлороксид (SbOCl), а затем в оксид (Sb₂O₅). Установлено значение pH раствора при P=10⁵ Па: 288 К, pH =2,05, Eh= 1,14В; 298 К pH=1,96, Eh= 1,15В; 318 К pH=2,02, Eh=1,13 В; 338К pH=2,14, Eh= 1,12В; 358 К pH=2,3, Eh=1,1 В, т.е. pH раствора изменилась от 1,96 до 2,3, ионная сила равна 10. Отсюда следует, что в кислой среде (pH=1,96-2,3) сурьма из сурьмяного кек выщелачивается в виде хлороксида, а затем превращается в пентаоксид. Хлорирующим агентом сурьмяного кекаслужил-хлорид натрия.

Найдено концентрационное распределение заряженных частиц (катионы и анионы), молекул и конденсированных веществ в жидких, газовых и твердых фазах при минимуме энергии Гиббса (табл.4-6). Рассчитаны физико-химические и термодинамические характеристики рассматриваемой модельной системы: температура; давление; объем; масса;

плотность; энергия Гиббса; энтальпия; энтропия; внутренняя энергия, теплоемкость, ред-окс потенциал Eh; логарифм концентрации электронов в растворе (pe), водородный показатель, ионная сила (I), химический потенциал, моляльность, мольное количество, коэффициент активности, парциальное давление газов (табл.1-6). Адекватность предложенной физико-химической модели установлена на основе анализа результатов расчетных и экспериментальных исследований, полученных в многокомпонентной гетерогенной системе: сурьмяной кек-оксид марганца (IV) - серная кислота- хлорид натрия, а также составлением массового баланса, входящих элементов в систему и весового процентного баланса отдельных фаз.

Литература:

1. Karpov I.K. The convex programming minimization of five thermodynamic potential other than Gibbs energy in geo-chemical modeling/ Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinskii V.A.// Amer. J. Sci. 2002. 302, 281-311.
2. Karpov I.K. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria, and numerical algorithms/ Karpov I.K. Chudnenko K.V., Kulik D.A.// Amer. J. Sci., 1997. 297, P.767-806.