: 1 !i pF судил ученую степень ДО К ; На правах рукописи

1СЛАВОВНА

РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ПРИКЛАДНЫХ ОСНОВ АММИАЧНОЙ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Специальность

05.16.03 -"Металлургия цветных и редких металлов"

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант

доктор технических наук,

профессор Г.Л. Пашков

Красноярск - 1998

ОГЛАВЛЕНИЕ

с.

ВВЕДЕНИЕ 6

1. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕРМОДИНАМИКИ 16

РАВНОВЕСИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ В ВОДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

1.1, Классификация методов экспериментального изучения 17

комплекеообразования в растворах

1.2. Стандартизация условий изучения комплекеообразования в 19

растворах

1.2.1. Основное стандартное состояние 19

1.2.2. Стандартное состояние - постоянная ионная среда 21

1.2.3. Эффект неидеальности при изменении состава солевых сред 22

1.2.4. Учет эффекта неидеальности при изменении состава солевых 25

сред

1.2.5. Методика одновременного расчета констант устойчивости 29

слабых ацидокомплексов и эффекта неидеальности

1.2.6. Коэффициенты активности ионов в растворах с высокими и 34

постоянными по величинам ионными силами

1.3. Неидеальность водно-солевых растворов с высокими 41

концентрациями молекулярных лигандов

1.3.1. Водно-солевые растворы аммиака 41

1.3.2. Влияние концентрации аммиака на константу гидролиза 54

гексаамминкобальта (III)

1.3.3. Водно-солевые растворы метиламина, этилендиамина и 59

пиридина

1.4. Влияние неидеальности раствора на изменения энтальпии 65

и энтропии при комплексообразовании

1.4.1. Протонизация ацетат-иона 65

1.4.2. Реакция нейтрализации 72

1.4.3. Протонизация молекул аммиака 74

1.5. Заключение 82

2. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ 84 АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

2.1. Общие положения 84

2.2. Влияние среды на константу протонизации молекул 85

аммиака. Образование аммиакатов катиона аммония

2.3. Комплексы лития (IX щелочноземельных металлов и свинца 93

(И)

2.4. Комплексы марганца (II), железа (II), кобальта (И), никеля 106

(И), меди (II), цинка (II) и кадмия (II)

2.5. Комплексы меди (I), серебра (I) и таллия (I) 139

2.6. Комплексы палладия (II), золота (I и II) и ртути (II) 147

2.7. Влияние добавок неводных растворителей на равновесия

образования комплексов 152

2.8 Треугольник аммиачного комплексообразования. 161

Предсказанные значения констант устойчивости аммиачных комплексов металлов

2.9 Заключение 163

3. ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ АММИАЧНЫЕ И НЕКОТОРЫЕ 165

ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ АЦИДО-КОМПЛЕКСЫ

3.1. Внешнесферные аммиакаты 16 5

3.1.1 Комплексы кобальта (III) 165

3.1.2 Комплексы хрома (III), родия (III), иридия (III) и рутения (III) 179

3.1.3 Комплексы платины (IV) и иридия (IV) 182

3.1.4 Сопоставление данных об образовании внешнесферных

аммиакатах различными комплексными катионами 184

3.2 Внешнесферные перхлоратные и галогенидные комплексы 186

Виешнесферные сульфатные, тиосульфатные, сульфитные и карбонатные комплексы

Виешнесферные фосфатные и арсенатные комплексы Заключение

АММИАЧНАЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ И ЕЁ ПРИМЕНЕ¬НИЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РУДНОГО СЫРЬЯ Развитие аммиачной гидрометаллургии

Оптимизация параметров технологической схемы переработки арсенидно-арсенатных кобальтовых руд месторождения Хову Аксы

Извлечение серебра и кобальта из отвальных кеков переработки руд месторождения Хову Аксы на комбинате "Тувакобальт"

Очистка аммиачно-карбонатных растворов кобальта, никеля,

меди, цинка и кадмия от мышьяка

Заключение

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АММИАЧНОЙ

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ

КОЛЛЕКТИВНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ, ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ Переработка коллективного карбонатного концентрата комбината "Тувакобальт" с получением оксида кобальта Получение основного карбоната кобальта (II) из

кобальтового концентрата комбината “Североникель” и черновой гидроокиси кобальта НГМК

Переработка импортных никель-кобальтовых концентратов Сульфидные концентраты Республики Куба Мышьяксодержащие концентраты Республики Марокко

Извлечение цинка из шламов аммиачно-карбонатными

растворами

Перспективы развития аммиачной гидрометаллургии и создание на ее базе новых химико-металлургических процессов

Заключение

ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ

ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные положения

Потенциометрический метод

Метод растворимости

Спектрофотометрический метод

Метод экстракции

Термохимический метод

Метод ЯМР

Метод полярографии

ВЫВОДЫ

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ПРИЛОЖЕНИЕ

выводы

 Впервыевыполненциклобобщающихсистематическихисследованийтермодинамикиреакцийобразованияаммиачныхкомплексовкатионовцветныхредкихиблагородныхметалловврастворахсцельюобоснованияисозданияновыхэффективныхтехнологическихсхемаммиачнойгидрометаллургии

 Предложеныиразработаныновыеподходыизучениятермодинамикиреакцийобразованияаммиачныхкомплексовкатионовметалловвводныхрастворахсконцентрациямиаммиакамольдмпритемпературах°СЭтиподходыоснованынавведенииииспользованиивнетермодинамическихдопущенийпозволяющихвычислятьпоопытнымданнымразмервкладовэффектанеидеальностиповедениярастворовилиактивностииндивидуальныхионоввводносолевыхрастворахаммиакаВычисленызначениякоэффициентовактивностииндивидуальныхионовдляэтихрастворов

 ОпределенырекомендуемыелибопробныепоклассификацииИЮПАКзначенияступенчатыхконстантустойчивостиподавляющегобольшинствалабильныхаммиачныхкомплексовионовметалловатакжезначенияизмененийэнтальпиииэнтропиивходеступенчатогообразованияэтихсоединенийвводныхрастворахУстановленочтоосновнойвкладвформированиеаммиачныхкомплексовионовметалловвводныхрастворахвноситуменьшениеэнтальпииприналичииэнтропийногопрепятствияЗначенияступенчатыхизмененийэнтальпиивпределаххарактеристическогокоординационногочисланезависятотпорядковогономераприсоединяющейсяккатионумолекулыаммиакааступенчатыеизмененияэнтропиистановятсяприэтомболееотрицательными

ПоказаночтоионыметалловобразующихлабильныетермодинамическиобоснованныесаммиачныекомплексывводныхрастворахрасположенывтреугольникесвершинаминаразвернутойформепериодическойсистемыэлементовДИМенделеева

 ВпервыеизученоприсоединениемолекуламмиакакинертнымоктаэдрическимаминатамиацидоаминатамхромаибольшинстваэлементовгруппыпериодическойсистемыэлементовДИМенделеевавводныхрастворахсконцентрациямиаммиакамольдмПоказаночтотрехзарядныеоктаэдрическиеаминатысодержащиевовнутреннейсферешестьмолекуламмиакаилитримолекулыэтилендиаминаприсоединяютвовнешнейсферечетыремолекулыаммиакаУстойчивостьэтихвнешнесферныхаммиакатовпонижаетсясувеличениемпорядковогономераприсоединяющейсямолекулыаммиакавсоответствиисостатистическимэффектомприпредельномкоординационномчислевторойсферыравномчетыремЧетырехзарядныеаминатыплатиныииридияподдействиемаммиакаподвергаютсяпроцессудепротонизацииоднойвнутрисферноймолекулыаминаДвухзарядныекомплексныекатионысмолекуламиаммиаказаметноневзаимодействуютаоднозарядныевысаливаютаммиакизводныхрастворовУстойчивостьвнешнесферных

аммиакатовсоставагдеАдвемолекулыаммиакаили

молекулаэтилендиаминанемногорастетврядуМСо

 ИсследованатермодинамикаприсоединенияперхлоратгалогенидгидроксидсульфатсульфиттиосульфаткарбонатфосфатиарсенатионовкаминатамаквааминатамиацидоаминатамкобальтакадмияхромаирядадругихкатионовметалловгруппыпериодическойсистемыэлементовДИМенделеевавводныхрастворахирастворахсдобавкамиэтаноладиоксанаацетонадиметилсульфоксидаидиметилформамидапритемпературе°СРасчетысоставаитермодинамическихфункцийрядаацидовнешнесферныхкомплексовпроведенысприменениемправилаХарнедаУстановленочтоацидовнешнесфернаяассоциацияионовпротекаетзасчетэлектростатическихгидрофобныхидисперсионныхсиличастоподчиняетсятеорииЭйгенаДенисонаРамсеяФуоссаУравнениевида°ВвкоторомАиВпостоянныевеличинызарядыкомплексныхкатионовсвязываетконстантыассоциациисзарядамикомплексныхкатионовВнешнесфернаяассоциациявсистемахсгидрофильногидратированнымикатионамиобусловленаувеличениемэнтропииавсистемахсгидрофобногидратированнымикатионамиуменьшениемэнтальпии

 ОбнаруженочтодобавкиметанолаэтанолаацетонаидиоксанакводноаммиачнымрастворамневлияютназначенияунитарныхконстантустойчивостиаммиачныхкомплексовметалловМолекулыэтихорганическихвеществневходятвовнутреннююсферукатионовМолекулыдиметилсульфоксидаидиметилформамидаАвходятвовнутреннююсферуаквааммиачныхкатионоввводныхрастворахобразуясоединениясостава

 ПредложеныобоснованыиотработанывзаводскихусловияхкомбинатТувакобальтоптимальныеусловияавтоклавноговыщелачиваниямышьяккобальтникельмеднойрудыместорожденияХовуАксыаммиачнокарбонатнымирастворамитемпература°Сотношениекон

‘У

центрацийгдмвыполненциклработпооптимизациимногоступенчатойпротивоточнойпромывкикековавтоклавноговыщелачиванияРеализациярезультатовэтихработпозволилаповыситьизвлечениекобальтаврастворнастадиивыщелачиваниянаисократитьегопотерисотвальнымикекамина

 РазработаныипровереныновыеспособыочисткиотмышьякааммиачнокарбонатныхрастворовавтоклавноговыщелачиванияцветныхметалловПредложенопроводитьавтоклавнуюобработкурастворабездоступакислородавоздухавосстановительнаясредадлясозданияусловийобразованияаммиачныхкомплексовжелезасоставаипоследующуюпродувкурастворавоздухомокислительнаясредадляокисленияжелезаиосаждениямышьякаввидесоединенияЭтиспособыпозволяютувеличитьглубинуочисткирастворовцветныхметалловотмышьякаприблизительновраз

Установленочтовведениеэлементарнойсерывавтоклавныеаммиачнокарбонатныерастворывсоотношенииравномпритемпературах°СпереводитСивсульфидныйосадокДистилляцияфильтратапослеудалениядоконцентрацииаммиакагдмпозволяетвыделитьникелевыйконцентратсодержащиймышьякаотегоколичествависходномраствореПоследующаядистилляциядоконцентрацииаммиакагдмсвведениемврастворОДОмольнамольСопозволяетполучитькобальтовыйконцентратсодержащийменеемышьякаЭтотспособзащищенпатентомРФ№

РазработанивнедренвпрактикуспособвыделениякобальтаиздистиллернойжидкостиввидемалорастворимогокомплексасоставаСоШзбСзЭтотспособзащищенавторскимсвидетельством№

КоллективныйконцентраткомбинатаТувакобальтпредложеновыщелачиватьаммиачнокарбонатнымирастворамиспоследующимпереводомкобальтавсоединениясоставаСоМНзНСилиСоиспользуядвухступенчатуюдистилляциюиосаждаякобальтиздистиллернойжидкостипульпойСаОНанераствором

РазработанасхемаполучениясеребряногоиколлективногоникелькобальтовогоконцентратаизотвальныххвостовкомбинатаТувакобальтЭтопозволяетполучитьдотгодсеребраитгодкобальта

РезультатыработыиспользованыКрасноярскимотделениемВНИПИЭТприразработкепроектареконструкцииотделениясолейкобальтанакомбинатеТувакобальт

 ВыполненыисследованияпоприменениюразработанныхспособоваммиачнойгидрометаллургиидляпереработкикубинскогоникелькобальтовогомарокканскогокобальтмышьяковистогоконцентратовПоказаночтоуказанныеконцентратыможнововлечьвпереработкупо

разработаннымтехнологическимсхемам

 ПредложеныаммиачнокарбонатныесхемыполученияосновногокарбонатакобальтамаркиЧизкобальтовогоконцентратакомбинатаСевероникельичерновойгидроокисикобальтаНГМКЭтотспособзащищенпатентомРФ

РазработанасхемаполученияпигментногооксидацинкаизотходовпроизводствзаводаЭлектроцинк”гВладикавказоснованнаянааммиачнокарбонатномвыщелачиванииидистилляциииС