

УДК 621.58: 622.775: 531.3

Д.Э. Чиркст, О.В. Черемисина, А.А. Чистяков, Г.А. Балян

КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКА ИЗ ШЛАКА СВИНЦОВО-МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

(Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)
E-mail: chem.-mining@yandex.ru

Найдены оптимальные условия процесса выщелачивания. Определены зависимости скорости процесса от основных технологических параметров – температуры, концентрации реагентов, соотношения ж:т фаз. Получены кинетические характеристики процесса выщелачивания: константы скорости реакции при различных температурах, значение кажущейся энергии активации процесса.

В настоящее время все большее внимание уделяется переработке вторичного металлургического сырья. По сравнению с добычей, обогащением и металлургической переработкой рудного сырья производство цветных металлов из лома и отходов имеет целый ряд преимуществ, основными из которых являются: низкие удельные капитальные вложения, высокая технологичность переработки, значительно меньший расход энергии, уменьшение загрязнения окружающей среды и т.д. [1].

В процессе переработки металлургического сырья образуются отходы: металлургические шлаки, шламы электролитные, пыли различных печей, отработанные электролиты и т.д. Все выше перечисленные отходы содержат значительные количества ценных составляющих. В связи с этим представляет интерес разработка технологий их переработки с целью повышения извлечения металлов в товарные продукты и комплексного использования сырья.

Одним из основных способов переработки бедных руд и отходов металлургического производства является применение гидromеталлургических процессов, обеспечивающих избирательное извлечение металлов [2]. Широкое применение получили новые эффективные ионообменные и экстракционные методы извлечения и разделения металлов, а также автоклавные процессы выщелачивания металлов из рудного сырья.

В работе исследована кинетика автоклавного щелочного выщелачивания цинка из шлака

свинцово-медного производства. Химический состав шлака, полученный рентгенофлуоресцентным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра ED2000, приведен в табл. 1.

Расчет содержания химических элементов проведен по методу фундаментальных параметров с относительной погрешностью 10-15 мас. %. Содержание основных компонентов в шлаке: Fe₂O₃ 24-25 мас. %, SiO₂ 25-26 мас. %, CaO 18-19 мас. %, ценными компонентами материала являются Zn 10-11 мас. %, Ge 0,025-0,027 мас. %, Ga 0,022-0,028 мас. %. По данным литературы [3] в качестве основного растворителя для выщелачивания цинк-содержащих материалов, в частности, для переработки сульфидных цинковых коллективных концентратов и промпродуктов, ряда цинк-содержащих полупродуктов (шламов, кеков, возгонов, пылей), используют сернокислые растворы. В работе [4] впервые сформулированы технологические возможности использования сернокислотного автоклавного выщелачивания в классической схеме производства цинка, подобраны параметры, обеспечивающие извлечение в раствор за 1 стадию не менее 96-97 мас. % Zn.

При выщелачивании низкосортного сырья с повышенным содержанием железа при сернокислотном выщелачивании получают растворы, в которых концентрация железа может достигать 30-40 г/дм³. Удаление столь больших количеств железа традиционными способами сопряжено с большими потерями цинка с железистым кеком [3].

Таблица 1.

Химический состав шлака. 1 ppm=10⁻⁴ %.Table 1. A chemical structure of slag. 1 ppm=10⁻⁴ %

Компонент	№ пробы			
	1	2	3	4
Na ₂ O	5.4 Wt %	5.3 Wt %	4.8 Wt %	5.1 Wt %
MgO	5.2 Wt %	5 Wt %	4.8 Wt %	4.8 Wt %
Al ₂ O ₃	3.9 Wt %	3.9 Wt %	3.9 Wt %	3.8 Wt %
SiO ₂	26.2 Wt %	25.8 Wt %	25.1 Wt %	25.2 Wt %
P ₂ O ₅	0.3 Wt %	0.2 Wt %	0.2 Wt %	0.3 Wt %
S	0.7 Wt %	0.8 Wt %	0.7 Wt %	0.7 Wt %
K ₂ O	0.4 Wt %	0.4 Wt %	0.4 Wt %	0.4 Wt %
CaO	18.6 Wt %	18.7 Wt %	19 Wt %	19 Wt %
Sc	280 ppm	250 ppm	290 ppm	290 ppm
TiO ₂	0.2 Wt %	0.2 Wt %	0.2 Wt %	0.2 Wt %
Cr	950 ppm	1060 ppm	990 ppm	1020 ppm
MnO	0.3 Wt %	0.3 Wt %	0.3 Wt %	0.3 Wt %
Fe ₂ O ₃	24 Wt %	24.2 Wt %	24.9 Wt %	24.8 Wt %
Co	780 ppm	840 ppm	880 ppm	840 ppm
Ni	320 ppm	430 ppm	310 ppm	340 ppm
Cu	0.5 Wt %	0.5 Wt %	0.4 Wt %	0.4 Wt %
Zn	10.5 Wt %	10.6 Wt %	11.1 Wt %	11 Wt %
Ga	220 ppm	260 ppm	280 ppm	220 ppm
Ge	250 ppm	270 ppm	260 ppm	270 ppm
As	0.5 Wt %	0.5 Wt %	0.5 Wt %	0.5 Wt %
Br	550 ppm	570 ppm	560 ppm	520 ppm
Sr	580 ppm	570 ppm	590 ppm	600 ppm
Hf	440 ppm	460 ppm	480 ppm	350 ppm
W	430 ppm	460 ppm	850 ppm	800 ppm
Tl	1040 ppm	1050 ppm	1050 ppm	1050 ppm
Pb	2.2 Wt %	2.1 Wt %	2.2 Wt %	2.2 Wt %
Mo	0.3 Wt %	0.3 Wt %	0.3 Wt %	0.3 Wt %
Ba	0.4 Wt %	0.4 Wt %	0.4 Wt %	0.4 Wt %

В связи с истощением запасов цинксо-держущих руд в передел вовлекается все более низко-сортное полиметаллическое сырьё, для которого ищут новые схемы переработки материала с использованием аммиачных и щелочных растворов. В работах [5, 6] исследовали схему переработки цинковых концентратов, в которых выщелачивание проводили аммиачными растворами. При 410-430 К, P_{O₂}=0,5 МПа, за 4-6 ч количественно окисляли сульфиды, при этом в раствор извлекали до 98-99 мас % Cu, Zn, Cd, Ag. Данная технология обеспечивает высокую комплексность использования сырья, однако ее реализация связана с жесткими условиями операции выщелачивания и предполагает сооружение самостоятельного производства [4].

В данной работе исследовали щелочное выщелачивание шлака. Преимуществами использования в качестве растворителя щелочи является: селективность к извлекаемому элементу, минимум коррозии оборудования, высокая интенсивность

разделения фаз на фильтре. При кислотном выщелачивании образуется труднофильтруемый кремнегель, который сорбирует германий из раствора. Механизм соосаждения объясняется образованием твердого раствора GeO₂ в SiO₂·aq [7]. Скорость выщелачивания изучали в статических условиях, используя шлак с размерами гранул менее 71 мкм. В автоклавы объемом 75 мл помещали навеску шлака массой 8 г и заполняли раствором щелочи концентрацией 20 мас %. Соотношение объема жидкой фазы V (мл) и массы твердого образца m (г) менялось в диапазоне 3÷5. Выщелачивание цинка проводилось при температурах: 90, 150, 180, 200, 220, 250°C. Перемешивание происходило за счет «взбалтывания» раствора. Через определенные промежутки времени вынимали автоклавы, охлаждали и отделяли твердую фазу от жидкой на фильтре «синяя лента». Содержание цинка определяли рентгенофлуоресцентным методом, используя кристалл-дифракционный сканирующий спектрометр «SPECTROSCAN-U». Концентрацию цинка в анализируемом образце определяли по измеренной интенсивности его рентгеноспектральной линии – 1435 мÅ. Зависимости степени извлечения от времени приведены для различных температур на рис. 1.

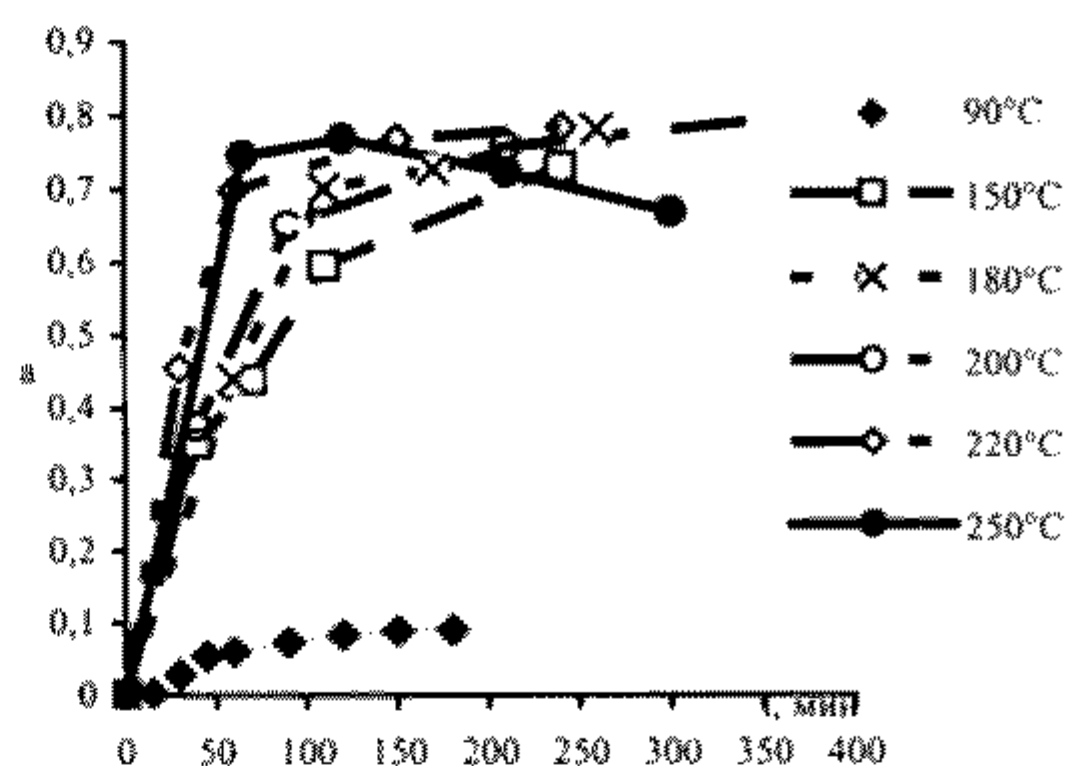


Рис. 1. Экспериментальные зависимости степени извлечения цинка α от времени t (мин).

Fig. 1. The degree of Zn extraction as a function time t (mins).

Из рис. 1 видно, что оптимальный температурный диапазон процесса, при котором достигается ~ 80 мас % извлечения цинка в раствор, составляет 200÷220°C. Дальнейшее увеличение температуры до 250°C ведет к уменьшению выхода цинка в раствор, по-видимому за счет протекания вторичных процессов, например, извлечения кремния.

Определение констант скорости реакции было проведено с помощью методики [8], основанной на использовании интегральных зависимостей, связывающих концентрацию реагирующего

вещества с параметрами процесса и временем его протекания.

Предположили, что скорость реакции в процессе выщелачивания подчиняется уравнению первого порядка:

$$d\alpha/d\tau = k(1-\alpha),$$

где $d\alpha/d\tau$ - скорость изменения степени извлечения; k - скорость реакции мин^{-1} ; α - степень извлечения компонента.

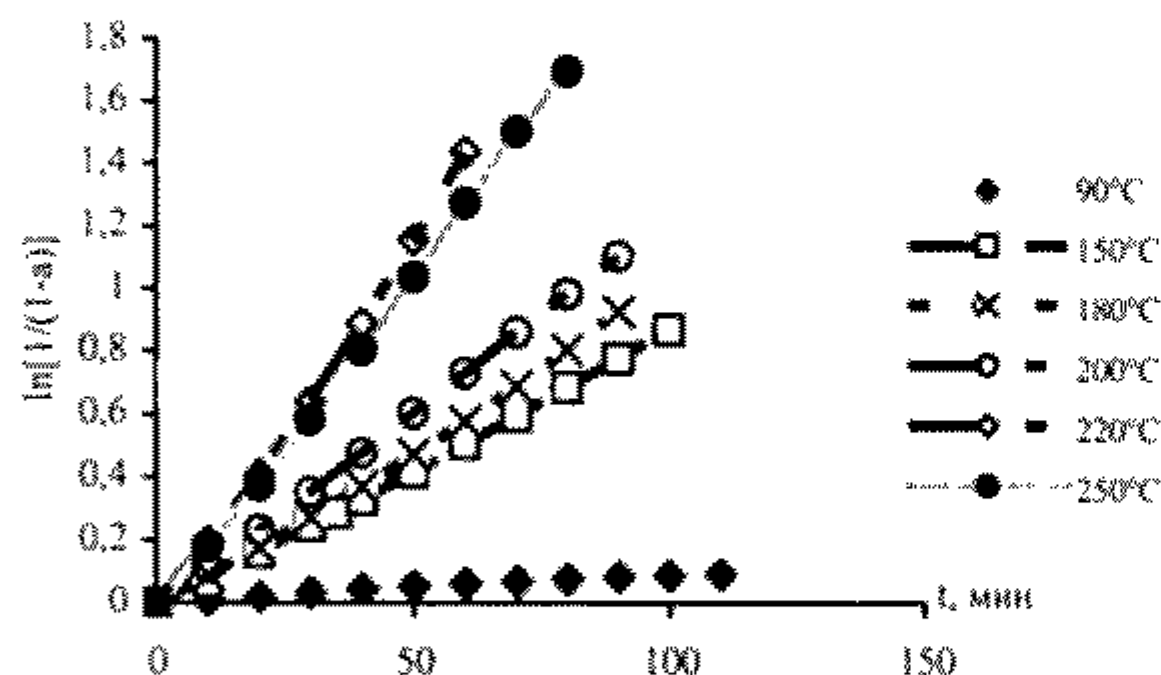


Рис. 2. Экспериментальные зависимости логарифма степени извлечения $\ln[1/(1-\alpha)]$ от времени t (мин) при 90, 150, 180, 200, 220, 250°C.

Fig. 2. log of a degree of \ln extraction as a function of time t (mins) at 90, 150, 180, 200, 220, 250°C.

Интегральная зависимость имеет полулогарифмический вид: $\ln \frac{1}{(1-\alpha)} = k\tau$. По опытным дан-

ным построили графическую зависимость $\ln[1/(1-\alpha)] = f(\tau)$, приведенную на рис. 2, прямолинейный характер которой подтверждает правильность сделанного предположения. Обработка кинетических прямых методом наименьших квадратов позволила получить следующие аппроксимирующие уравнения:

для 363K: $\ln[1/(1-\alpha)] = 0,0009t + 0,0051, R^2 = 0,975$;

для 423K: $\ln[1/(1-\alpha)] = 0,0081t + 0,0204, R^2 = 0,999$;

для 453K: $\ln[1/(1-\alpha)] = 0,0102t - 0,0247, R^2 = 0,997$;

для 473K: $\ln[1/(1-\alpha)] = 0,0124t - 0,0114, R^2 = 0,999$;

для 493K: $\ln[1/(1-\alpha)] = 0,024t - 0,045, R^2 = 0,995$;

для 523K: $\ln[1/(1-\alpha)] = 0,0216t - 0,0388, R^2 = 0,998$.

По тангенсу угла наклона прямых определили константы скорости реакции, приведенные в табл. 2: $k = \frac{\ln[1/(1-\alpha)]}{\tau} = \text{tg}\beta$.

$$k = \frac{\ln[1/(1-\alpha)]}{\tau} = \text{tg}\beta.$$

Значение кажущейся энергии активации определяли как функцию одной переменной - температуры при постоянстве остальных параметров процесса (начальных концентраций реагентов, количества, крупности, и формы частиц выщелачиваемого материала, интенсивности перемешивания и др.). Графическая зависимость логарифма

константы скорости реакции от величины обратной температуры: $\ln k = f(T^{-1})$ является прямолинейной (рисунок 3) и имеет вид $\ln k = -4565,1(1/T) + 5,6736, R^2 = 0,975$. По угловому коэффициенту $-\frac{E_a}{R}$ рассчитали значение энергии активации:

$$E_a = R \cdot |\text{tg}\alpha| = 38 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

которое значительно выше значений E_a в диффузионных процессах, например, при выщелачивании марганца и цветных металлов из полиметаллических конкреций в водном растворе SO_2 значение $E_a = 16,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ [9], но ниже, чем в химической реакции. Это позволяет предположить, что протекание процесса выщелачивания соответствует диффузионно-кинетическому режиму.

Таблица 2.

Константы скорости выщелачивания катионов цинка из шлака свинцово-медного производства*. Table 2. Speed constants of lixiviation of Zn-cations out of the slag of Cu-Pb production*.

Константа скорости реакции $k, \text{мин}^{-1}$	Температура, К
0,024	493
0,0214	473
0,0102	453
0,0081	423
0,0009	363

*Средняя относительная погрешность при определении констант скоростей реакции составляет 3,9%.

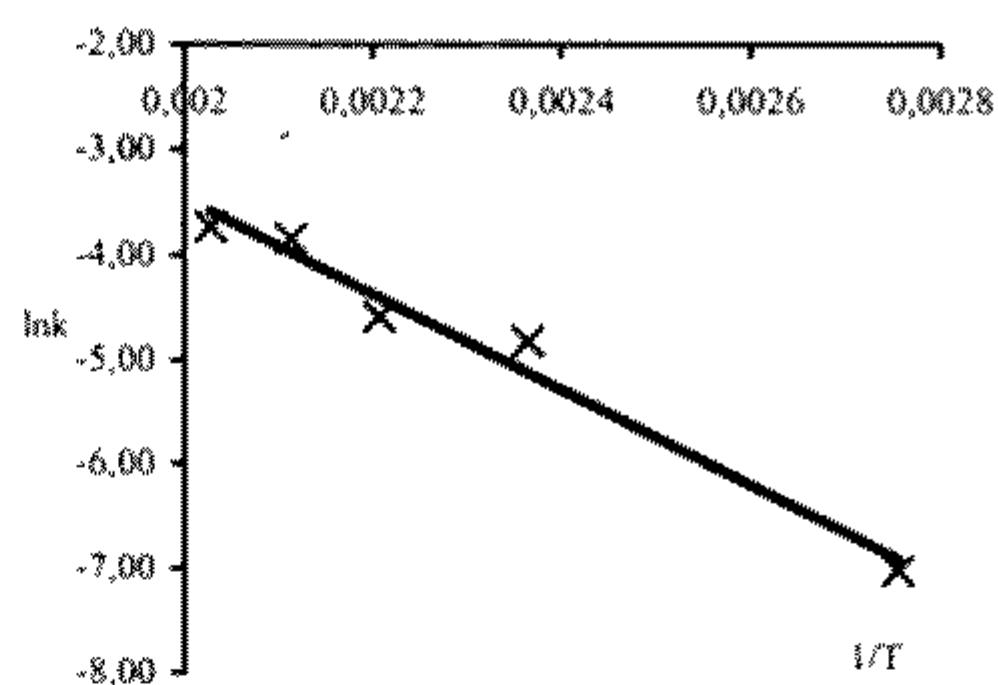


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости выщелачивания цинка от обратной температуры.

Fig. 3. Relations of a rate constant log of α of Zn lixiviation vs. inversion temperature.

Для определения оптимальных условий процесса выщелачивания изучена степень извлечения цинка в зависимости от концентрации щелочи и соотношения фаз $\text{ж:т}=3$ при постоянной температуре 200°C. Кинетические зависимости процесса выщелачивания при заданных параметрах представлены на рис. 4, 5, 6.

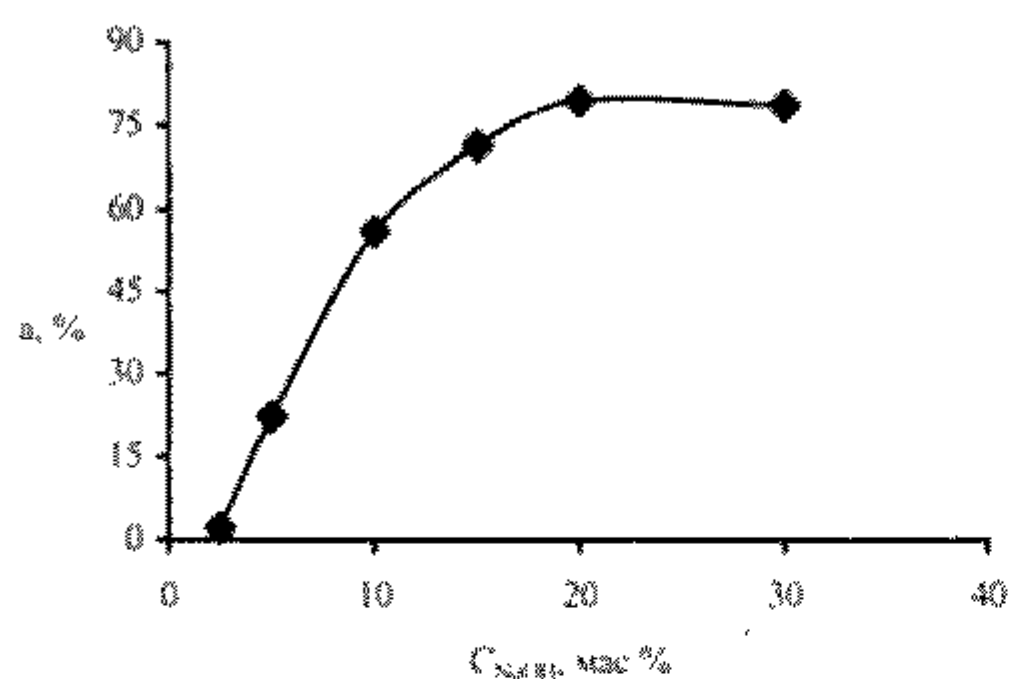


Рис. 4. Зависимость степени извлечения цинка от концентрации NaOH при 200°C и ж:т=5 за время 4 часа.

Fig. 4. Relations of a degree of extract of zinc to concentration NaOH at 200°C with and l:h=5 in time 4 hours.

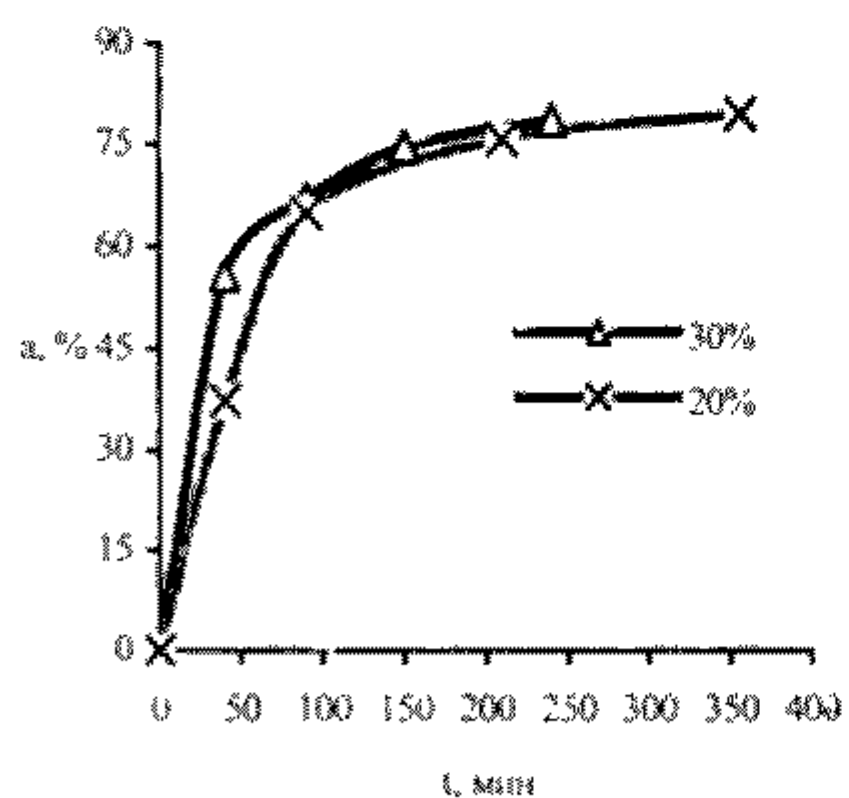


Рис. 5. Кинетические зависимости выщелачивания при концентрациях щелочи 20; 30 мас. %, ж:т=5, 200°C.

Fig. 5. Kinetic relations of lixiviation at concentration of alkali 20; 30 mas of %, l:h=5, 200°C.

Как видно из рис. 4, увеличение концентрации щелочи свыше 20 мас. % не приводит к увеличению выхода цинка в раствор. Таким образом, оптимальная концентрация щелочи при выщелачивании ~ 20 мас. %.

Кафедра общей и физической химии

Соотношение фаз ж:т сильно влияет на характер кинетических зависимостей, представленных на рис. 6. Целесообразно вести процесс при соотношении ж:т=5.

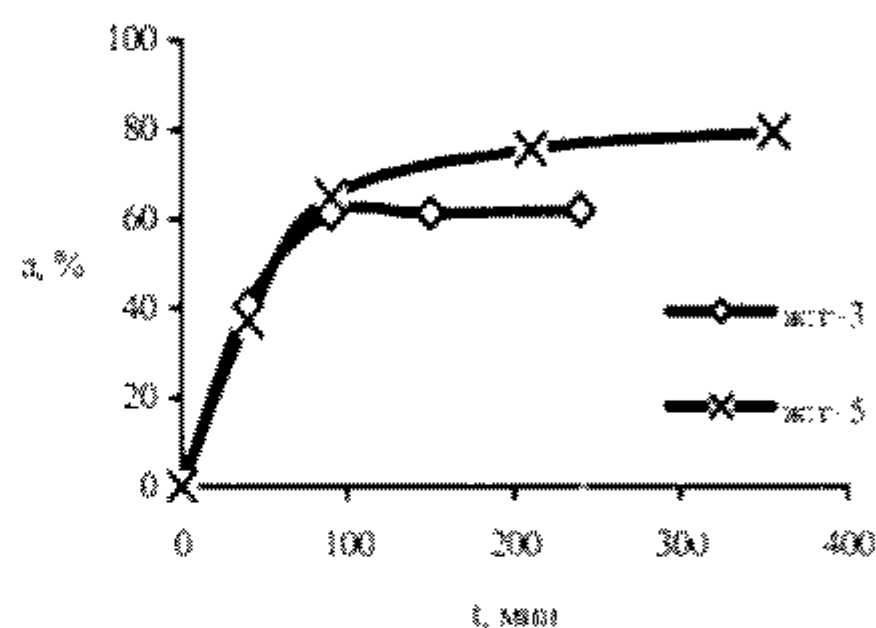


Рис. 6. Кинетические зависимости выщелачивания при соотношении ж:т=3;5, температура 200°C, концентрация щелочи 20 мас. %.

Fig. 6. Kinetic relations of lixiviation at a ratio l:h=3; 5, temperature 200°C, concentration alkalis 20 mas of %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. // М.: Metallurgy. 1987. С. 6. 528 с.
2. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. // М.: Metallurgy. 1983. С. 6-7. 424 с.
3. Набойченко С.С. и др. // Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ. 2002. С. 539. 940 с.
4. Forward F.A., Veltman H // Metals. 1959. N11. P.836-846.
5. Нелень И.М., Соболев С.И. // М.: Metallurgy. 1959. № 15. С. 447-475.
6. Соболев С.И., Спиридонова В.И. // Цветные металлы. 1955. № 3. С. 26-29.
7. Назаренко В.А. // Аналитическая химия германия. М.: Наука. 1973. С. 75. 264 с.
8. Безденежных А.А. // Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л.: Химия. 1973. С. 131-143. 256 с.
9. Партенов Д.Б., Стефанова В.С., Аврамов А.Е. // Metallurgy цветных металлов. 2004. № 1. С. 15-19.