УДК: 669.536

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТЕХИОМЕТРИИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ С УЧАСТИЕМ КИСЛОРОДА

#### © 2020 г. Г.В. Соловьева, Э.Б. Колмачихина, С.В. Мамяченков

Уральский федеральный университет (УрФУ) имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 18.12.19 г., доработана 09.01.20 г., подписана в печать 15.01.20 г.

Проведено термодинамическое исследование высокотемпературного окислительного выщелачивания сульфида цинка. При растворении сульфидов металлов под действием окислителей в кислом растворе возможно одновременное протекание нескольких процессов. С целью выявления соотношения возможных реакций термодинамические расчеты проводились по стехиометрическим уравнениям с одинаковым расходом окислителя. Кроме того, стехиометрические коэффициенты выбирались таким образом, чтобы реагенты обменивались 1 молем электрических зарядов. Такой подход способен обеспечить сравнение эффективности использования разных окислителей для выщелачивания сульфидов. Полученные результаты термодинамического анализа совпали с экспериментальными данными, подтверждающими, что преобладающими при растворении сульфида цинка в растворе серной кислоты под действием кислорода являются реакции окисления до серы и сульфат-ионов. Исследовано влияние расхода кислорода и начальной концентрации серной кислоты на соотношение этих реакций и на равновесную концентрацию катионов цинка в растворе. Термодинамический анализ показал, что при недостаточной концентрации кислоты, ограничивающей максимальное продвижение реакции окисления сульфида цинка до серы, кислород будет расходоваться также на процесс окисления до сульфат-ионов, менее эффективно расходующий кислород, так как при этом в раствор переходят в 4 раза меньше катионов цинка. Проведенные термодинамические расчеты позволили, не прибегая к трудоемким экспериментам, выявить оптимальные соотношения расхода кислорода и начальной концентрации серной кислоты, обеспечивающие достижение максимальной равновесной концентрации цинка в растворе при более эффективном расходе окислителя. При оптимальной концентрации кислоты наблюдаются прямо пропорциональные зависимости равновесной концентрации катионов цинка в растворе от начальной концентрации кислоты и образования катионов цинка от расхода кислорода.

Ключевые слова: выщелачивание, термодинамика, продвижение реакции, сульфид цинка, равновесие.

Соловьева Г.В. — канд. хим. наук, доцент кафедры общей химии УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: g.v.solovyeva@urfu.ru.

Колмачихина Э.Б. – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ. E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой МЦМ УрФУ. E-mail: s.v.mamiachenkov@urfu.ru.

Для цитирования: Соловьева Г.В., Колмачихина Э.Б., Мамяченков С.В. Термодинамический анализ стехиометрии процесса растворения сульфида цинка в сернокислом растворе с участием кислорода. Известия вузов. Цветная металлургия. 2020. No. 4. C. 22–28. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-22-28.

#### *Solovyeva G.V., Kolmachikhina E.B., Mamyachenkov S.V.* **Thermodynamic analysis of zinc sulfide dissolution stoichiometry in sulfuric acid solution with oxygen**

A thermodynamic study of zinc sulfide high temperature oxidation leaching was conducted. Several processes can run simultaneously while metal sulfides are dissolved by oxidants in acidic solutions. Thermodynamic calculations were made using stoichiometric equations with equal oxidant consumption in order to identify the proportion of potential reactions. Moreover, stoichiometric coefficients were chosen in such a way as to reagents could exchange 1 mole of electric charge. This approach ensures a comparison of different oxidants in terms of their effectiveness in sulfides leaching. Thermodynamic analysis results obtained agree with experimental data confirming that oxidizing reactions with the formation of sulfur and sulfate ions prevail in zinc sulfide dissolution in sulfuric acid solutions under the oxygen effect. The effect of oxygen consumption and initial sulfuric acid concentration on the proportion of these reactions and equilibrium concentration of zinc cations in the solution was studied. Thermodynamic analysis showed that if the acid concentration is insufficient and limits the maximum progress of zinc sulfide oxidation with sulfur formation, oxygen is also consumed for the oxidation reaction with the formation of sulfate ions spending oxygen less effective due to 4 times less zinc cations

passing to the solution. Thermodynamic calculations made it possible to find out the optimal proportions of oxygen consumption and initial sulfuric acid concentration to achieve the maximum zinc equilibrium concentration in the solution with more effective oxidant consumption without any labor-intensive experiments. The equilibrium concentration of zinc cations in the solution is in direct proportion to the initial acid concentration, and zinc cation formation is in direct proportion to oxygen consumption at the optimal acid concentration.

Keywords: leaching, thermodynamic, reaction progress, zinc sulfide, equilibrium.

**Solovyeva G.V.** – Cand. Sci. (Chem.), Assistant prof., Department of general chemistry, Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: g.v.solovyeva@urfu.ru.

Kolmachikhina E.B. – Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer, Department of metallurgy of non-ferrous metals (MNFM), UrFU. E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

**Mamyachenkov S.V.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of MNFM, UrFU. E-mail: s.v. mamiachenkov@urfu.ru.

**Citation:** Solovyeva G.V., Kolmachikhina E.B., Mamyachenkov S.V. Thermodynamic analysis of zinc sulfide dissolution stoichiometry in sulfuric acid solution with oxygen. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy).* 2020. No. 4. P. 22–28 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-22-28.

## Введение

Автоклавное окислительное выщелачивание (AOB) сульфидных материалов находит широкое применение в связи с его высокой производительностью, возможностью гибкого управления процессом и экологичностью [1—3]. Первым цинковым предприятием, внедрившим в 1981 г. прямое автоклавное выщелачивание цинковых концентратов, стал цинковый завод в г. Трейл (Канада) [4, 5].

За прошедшие десятилетия был накоплен большой опыт реализации АОВ цинковых концентратов [3, 6], получены данные о кинетике процесса, влиянии состава концентратов [7—19] и добавок на эффективность выщелачивания [20, 21].

Однако современные термодинамические исследования ограничиваются установлением конечных продуктов реакций и не рассматривают вопросы прогнозирования наиболее вероятных путей протекания процессов, влияния расходов реагентов (окислителей, кислоты) на образование тех или иных продуктов реакций и полноту протекания реакций растворения сульфидов.

Цель данной работы состояла в проведении термодинамического анализа, позволяющего без трудоемких экспериментов выявить преобладающие продукты окислительного выщелачивания сульфида цинка, оценке продвижения реакций, приводящих к образованию серы и сульфат-ионов, а также подборе оптимальных условий для более эффективного ведения процесса автоклавного окислительного выщелачивания цинковых концентратов.

# Методика термодинамических исследований

Катионы Zn<sup>2+</sup> из труднорастворимого сульфида можно перевести в раствор благодаря способности аниона S<sup>2-</sup> окисляться и присоединять катионы Н<sup>+</sup>. Продуктами окисления иона S<sup>2-</sup> потенциально могут быть S,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_2 \cdot H_2O$  и  $SO_4^{2-}$ . Очевидно, что чем больше константа равновесия реакции (K), тем большее продвижение она может совершить до достижения состояния равновесия и тем большей концентрации цинка в растворе можно достичь. Неудобство применения константы равновесия в качестве количественной характеристики реакции состоит в том, что ее величина зависит от того, с какими стехиометрическими коэффициентами записано уравнение, поэтому значения К всегда должны быть привязаны к химическому уравнению.

Для удобства сопоставления разных реакций их стехиометрические уравнения удобно записывать определенным образом. Обратим внимание на то, что анион  $S^{2-}$  не только в окислительно-восстановительных реакциях, но и при присоединении водорода обменивается с реагентом заряженными частицами — электронами или катионом H<sup>+</sup>. Поэтому для сопоставления различных реакций удобно записывать их уравнения со стехиометрическими коэффициентами, соответствующими обмену 1 молем элементарных электрических зарядов между реагентами. Это позволяет сопоставлять реакции с разными окислителями (кислородом, способным присоединять 4 электрона, или, например, катионом Fe<sup>3+</sup>, который в кислом растворе может присоединить только 1 электрон). Кроме того, можно сопоставлять между собой окислительно-восстановительные и протолитические процессы, в частности реакцию образования H<sub>2</sub>S.

Продвижение любой реакции можно оценивать по изменению количества ( $\xi_r$ ) и концентрации ( $\xi'_r$ ) реактантов:

$$\xi_r = \Delta n_R / \nu_R, \quad \xi'_r = \Delta C_R / \nu_R, \tag{1}$$

где  $\Delta n_R$  и  $\Delta C_R$  — соответственно изменение количества и концентрации любого реактанта;  $v_R$  — стехиометрический коэффициент при этом реактанте (может быть положительным для продуктов реакции и отрицательным для исходных веществ). Исходные вещества (реагенты) и продукты реакции можно объединить единым термином «реактанты».

Константы равновесия реакций рассчитывали по уравнению

$$\lg K_T = -\Delta_r G^0_{T,P} / (2, 3RT), \qquad (2)$$

где  $\Delta_r G^0_{T,P}$  – изменение энергии Гиббса в системе стандартного состава за счет данной реакции *r* при постоянных температуре и давлении (*T* и *P*); *R* = = 8,31 Дж/(моль·К). Величину  $\Delta G^0$  рассчитывали по справочным значениям изменения энергии Гиббса в реакциях образования 1 моля реагента ( $\Delta G^0_{f(R)}$ ) [22] по формуле

$$\Delta_r G^0 = \Sigma v_R \Delta G^0_{f(R)}.$$
 (3)

В табл. 1 приведены значения логарифмов констант равновесия реакций, которые следует учитывать при обсуждении процесса растворения ZnS в сернокислом растворе для температур 298 и 418 К. Как видно, значения lgK реакций с участием кислорода (r1-r3, r6) значительно больше, чем без него, поэтому продвижением реакций r5, r5' и r4в стехиометрических расчетах можно в большинстве случаев пренебречь. Отметим, что реакция r4потенциально может протекать и при недостатке кислорода.

Если кислорода достаточно, чтобы обеспечить окисление ZnS, стехиометрию процесса следует описывать двумя базисными уравнениями, учитывающими возможность окисления  $S^{2-}$  до S и  $SO_4^{2-}$ , т.е. либо реакциями *r*l и *r*2, либо *r*l и *r*3. Последний набор более удобен для стехиометрических расчетов по двум причинам:

— катион  $Zn^{2+}$  образуется только в реакции r1;

 при описании растворении сульфидов других металлов будут изменяться компоненты только rl, а реактанты r3 останутся прежними.

Далее будет показано, что, используя стехиометрические соотношения реактантов, можно перейти от одного набора реакций к другому.

Чтобы оценить возможное продвижение реакций r1-r4 до достижения в системе равновесия, запишем уравнения, связывающие величину K с равновесными концентрациями реактантов [R], а также стехиометрические соотношения, связывающие значения [R] с продвижением реакций:

$$\lg K_{r1} = \frac{1}{2} \lg [Zn^{2+}] - \lg [H^+] + c, \qquad (4)$$

$$\lg K_{r2} = \frac{1}{8} \lg [Zn^{2+}] + \frac{1}{8} \lg [SO_4^{2-}] + c, \qquad (5)$$

$$\lg K_{r3} = \frac{1}{6} \lg [SO_4^{2-}] + \frac{1}{3} \lg [H^+] + c, \qquad (6)$$

$$\lg K_{r4} = \frac{1}{2} \lg [Zn^{2+}] - \frac{4}{3} \lg [H^+] - \frac{1}{6} \lg [SO_4^{2-}],$$
(7)

где  $c = -\frac{1}{4} \lg p_{O_2}^*, p_{O_2}^* - равновесное парциальное давление кислорода.$ 

Таблица 1					
Значения констант	равновесия реакци	й окисления Zi	nS при темпо	ературах 29	8 и 418 К

Обозначение	Уравнения реакций	lg <i>K</i> <sub>298</sub>	lg <i>K</i> <sub>418</sub>
<i>r</i> 1	$^{1}/_{2}ZnS + ^{1}/_{4}O_{2} + H^{+} = ^{1}/_{2}Zn^{2+} + ^{1}/_{2}S + ^{1}/_{2}H_{2}O$	16,29	10,66
r2	$^{1}/_{8}$ ZnS + $^{1}/_{4}$ O <sub>2</sub> = $^{1}/_{8}$ Zn <sup>2+</sup> + $^{1}/_{8}$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15,21	9,66
r3	$^{1}/_{6}S + ^{1}/_{4}O_{2} + ^{1}/_{6}H_{2}O = ^{1}/_{6}SO_{4}^{2-} + ^{1}/_{3}H^{+}$	14,85	9,33
<i>r</i> 6	${}^{1}/_{4}S + {}^{1}/_{4}O_{2} + {}^{1}/_{4}H_{2}O = {}^{1}/_{4}(SO_{2}\cdot H_{2}O)$	13,21	8,88
<i>r</i> 4	$^{1}/_{2}ZnS + ^{1}/_{6}SO_{4}^{2-} + ^{4}/_{3}H^{+} = ^{1}/_{2}Zn^{2+} + ^{2}/_{3}S + ^{2}/_{3}H_{2}O$	1,44	1,33
r5	$^{1}/_{2}ZnS + H^{+} = ^{1}/_{2}Zn^{2+} + ^{1}/_{2}H_{2}S (p)$	-2,55	-1,68
r5'	$^{1}/_{2}ZnS + H^{+} = ^{1}/_{2}Zn^{2+} + ^{1}/_{2}H_{2}S(r)$	-2,02	-0,89

Известия вузов. Цветная металлургия • 4 • 2020

По уравнениям

$$(\lg K_{r1} - \lg K_{r2}) \cdot 8 = (10,66 - 9, 663) \cdot 8 =$$
  
= 3 lg[Zn<sup>2+</sup>] - lg[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] - 8 lg[H<sup>+</sup>] =  
= 6 lgK\_{r4} = 1,33 \cdot 6 = 7,98, (8)

$$(\lg K_{r1} - \lg K_{r3}) \cdot 6 = (10,66 - 9,33) \cdot 6 =$$
  
= 3 lg[Zn<sup>2+</sup>] - lg[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] - 8 lg[H<sup>+</sup>] =  
= 6 lgK<sub>r4</sub> = 7,98 (9)

можно получить выражение, связывающее равновесные концентрации  $Zn^{2+}$ ,  $H^+$  и  $SO_4^{2-}$  при T == 418 K:

$$3 \lg[Zn^{2^+}] - \lg[SO_4^{2^-}] - 8 \lg[H^+] = 7,98.$$
(10)

Стехиометрические соотношения, связывающие равновесные концентрации реактантов с продвижением реакций для их базисных сочентаний, представлены ниже:

— для реакций r1 и r2

$$[Zn^{2+}] = \frac{1}{2}\xi'_{r1} + \frac{1}{8}\xi'_{r2}, \qquad (11)$$

$$[\mathrm{H}^+] = 2C_{\mathrm{K}}^0 - \xi_{r1}^{\prime}, \qquad (12)$$

$$[SO_4^{2-}] = C_{\rm K}^0 + \frac{1}{8}\xi_{r2}; \tag{13}$$

где  $C_{\kappa}^{0}$  — начальная концентрация серной кислоты, моль/дм<sup>3</sup>;

— для реакций *r*1 и *r*3

$$[Zn^{2^+}] = \frac{1}{2}\xi_{r1}^+, \tag{14}$$

$$[\mathrm{H}^{+}] = 2C_{\mathrm{K}}^{0} - \xi_{r1}' + \frac{1}{3}\xi_{r3}', \qquad (15)$$

$$[SO_4^{2-}] = C_{\rm K}^0 + \frac{1}{6}\xi_{r3}'; \tag{16}$$

— для реакций r1 и r4

$$[Zn^{2+}] = \frac{1}{2}(\xi'_{r1} + \xi'_{r4}), \qquad (17)$$

$$[\mathrm{H}^{+}] = 2C_{\mathrm{K}}^{0} - \xi_{r1}' - \frac{4}{3}\xi_{r4}', \qquad (18)$$

$$[SO_4^{2-}] = C_{\rm K}^0 - \frac{1}{6}\xi_{r4}^{\prime}.$$
 (19)

Следует обратить внимание, что  $\xi_{rl}^+ > \xi_{rl}'$  Равновесная концентрация катионов Zn<sup>2+</sup> не зависит от выбора реакций поэтому из выражений (11) и (14) следует, что  $\xi_{rl}^+ = \xi_{r1}' + \frac{1}{4}\xi_{r2}'$ . Значения равновесных концентраций должны удовлетворять всем константам равновесия, т.е. соответствовать уравнениям (4)—(7), обеспечивая одинаковые коэффициенты  $c = -\frac{1}{4} \lg p_{O_2}^*$ .

Переход от набора реакций *r*1 и *r*3 к *r*1 и *r*2 можно осуществить по уравнениям

$$\xi_{r1}' = \xi_{r1}^{+} - \frac{1}{3}\xi_{r3}', \qquad (20)$$

$$\xi'_{r2} = \frac{4}{3}\xi'_{r3}.$$
 (21)

Протекание реакций r1-r3 обеспечивается определенным расходом кислорода. Суммы  $\xi'_{r1}$  +  $\xi'_{r2}$  и  $\xi^+_{r1} + \xi'_{r3}$  обозначим *b*, а расход кислорода на каждый 1 дм<sup>3</sup> раствора —  $\Delta n_{O_2}$ . В соответствии со стехиометрическими уравнениями

$$\xi'_{r1} + \xi'_{r2} = \xi^+_{r1} + \xi'_{r3} = b = 4\Delta n_{O_2}$$

Значения  $\xi_{r1}^+$  и  $\xi_{r3}^\prime$  определяются решением системы уравнений (10), (14), (15), (16), а  $\xi_{r1}^\prime$  и  $\xi_{r2}^\prime$  — по формулам (20), (21).

## Результаты термодинамических расчетов и их обсуждение

Зависимость продвижения реакций r1 и r2 от расхода  $O_2$ , заданного значениями b, при различных начальных концентрациях серной кислоты  $(C_{\kappa}^0)$  иллюстрирует рис. 1. Видно, что недостаточное количество  $H_2SO_4$  ограничивает максимально возможное продвижение r1. При этом кислород начинает расходоваться в реакции r2. При достаточно высоком значении  $C_{\kappa}^0$  зависимость  $\xi'_{r1}(b)$  становится практически прямой (см. рис. 1).

Поскольку реакция r1 приводит к увеличению



**Рис. 1.** Зависимость продвижения реакций *r*1 и *r*2 от значений *b* при различных начальных концентрациях кислоты

Сплошные кривые соответствуют  $\xi'_{r1}$ , штриховые –  $\xi'_{r2}$  $C_{k}^0$ , моль/дм<sup>3</sup>: I - 1,6; 2 - 1,3; 3 - 1,0; 4 - 0,5

Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya • 4 • 2020

#### Металлургия цветных металлов

а равновесных концентрации реактантов в зависимости от <i>о</i>						
b	$\Delta n_{\rm O_2}/V_{\rm p}$	$C^0_{\kappa m ont}$	ξ <sub><i>r</i>1</sub>	[Zn <sup>2+</sup> ]	$[H^+]$	[SO <sub>4</sub> <sup>2–</sup> ]
0,5	0,125	0,285	0,50	0,250	0,070	0,285
1,0	0,250	0,542	1,00	0,500	0,0835	0,542
2,0	0,500	1,050	2,00	1,000	0,0996	1,050
2,5	0,625	1,300	2,50	1,250	0,1052	1,300
3,0	0,750	1,555	3,00	1,500	0,1102	1,555

Таблица 2 Оптимальные значения (моль/дм<sup>3</sup>) концентрации кислоты, продвижения реакции *r*1 и равновесных концентраций реактантов в зависимости от *b* 

концентрации Zn<sup>2+</sup>, в 4 раза большему, чем реакция  $r^2$ , то в последней окислитель расходуется менее эффективно, т.е. расходование кислорода более интенсивно, если значения  $\xi'_{r3}$  и  $\xi'_{r2} = 0$ .

Стехиометрические расчеты позволяют найти оптимальные значения концентрации кислоты при заданном расходе кислорода. Например, расход O<sub>2</sub> на 1 дм<sup>3</sup> раствора составил 0,5 моль, т.е. b == 2,0, тогда при  $\xi'_{r3} = 0$ , значение  $\xi^+_{r1}$  должно быть равно 2, а [Zn<sup>2+</sup>] — 1 моль/дм<sup>3</sup>. Предположим в качестве начального приближения, что [H<sup>+</sup>] = = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, тогда в соответствии с соотношением (15)  $C_{\kappa}^0 = \frac{1}{2}([H^+] + \xi^+_{r1}) = 1,05$ . Уточняя значение [H<sup>+</sup>] по уравнению (10), получим, что [H<sup>+</sup>] = = 0,0996 моль/дм<sup>3</sup>, и этому значению соответствуют концентрации, моль/дм<sup>3</sup>: [Zn<sup>2+</sup>] = 1, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = = 1,05 и  $C_{\kappa}^0 = 1,05$ .

В табл. 2 приведены рассчитанные значения оптимальной начальной концентрации серной кислоты ( $C^0_{\kappa 
m ont}$ ) для разных значений расхода кислорода.

На рис. 2 показана зависимость концентрации катионов  $Zn^{2+}$ , которые могут быть накоплены в растворе за счет реакций r1 и r2 в зависимости от значений b при различных начальных концентрациях кислоты. При оптимальных ее значениях эта зависимость носит прямо пропорциональный характер. Понижение концентрации кислоты ограничивает протекание реакции r1 и накопление в растворе ионов  $Zn^{2+}$ , а при ее повышении сверх оптимального значения реакции r1-r3 не могут обеспечить достижения равновесия в растворе, и в этом случае должна участвовать реакция r4.

Поскольку продвижение реакции r1 ограничивается начальной концентрацией кислоты, при ее недостатке кислород начинает расходоваться по реакции r2. При избытке кислорода он может расходоваться в реакциях r3 и r6. Расчеты показывают, что продвижение r3 заметно больше, чем r6,



**Рис. 2.** Зависимость концентрации катионов  $Zn^{2+}$ , образующихся в реакциях *r*1 и *r*2, от значений *b* при различных начальных концентрациях кислоты  $I - C_{\kappa}^{0} = 1,6$  моль/дм<sup>3</sup>;  $2-4 - C_{\kappa onr}^{0} = 1,3$  (2), 1,0 (3) и 0,5 моль/дм<sup>3</sup> (4)

поскольку  $K_{r3} > K_{r6}$ . При этом чем больше расход кислорода, тем больше вклад реакции r2. Рис. 3 демонстрирует зависимость продвижения реакций r1 и r2 от начальной концентрации кислоты при разных доступных значениях b.

Для любой заданной концентрации кислоты можно рассчитать оптимальные значения *b*, указывающие на необходимый расход кислорода. Эти результаты, а также равновесные концентрации реактантов приведены в табл. 3.

Рассчитанные равновесные концентрации реактантов, подставленные в уравнения (4)—(6), приводят к одинаковым во всех случаях значениям  $c = -\frac{1}{4} \lg p_{O_2}^*$ .

На рис. 4 приведены графики зависимости концентрации катионов  $Zn^{2+}$ , образуемых в реакциях r1и r2, от начальной концентрации кислоты при разных значениях b. Видно, что при оптимальных значениях расхода кислорода катионы  $Zn^{2+}$  образуются только по реакции r1, и их концентрация прямо про-

реактантов в зависимости от концентрации кислоты						
$C^0_{\kappa m ont}$	b <sub>опт</sub>	$\Delta n_{\rm O_2}/V_{\rm p}$	ξ' <sub>r1</sub>	[Zn <sup>2+</sup> ]	$[\mathrm{H}^+]$	[SO <sub>4</sub> <sup>2–</sup> ]
0,5	0,92	0,230	0,92	0,46	0,0815	0,50
1,0	1,90	0,475	1,90	0,95	0,0981	0,95
1,3	2,50	0,625	2,50	1,25	0,1052	1,30
1,6	3,09	0,772	3,09	1,545	0,110	1,60

Таблица 3



Оптимальные значения (моль/ $дm^3$ ) величины b, продвижения реакции r1 и равновесных концентраций



#### **Рис. 3.** Зависимость продвижения реакций *r*1 и *r*2 от начальной концентрации кислоты при разных значениях b

Сплошные кривые соответствуют  $\xi'_{r1}$ , штриховые –  $\xi'_{r1}$ *1*-*b*=3,0, *2*-2,5, *3*-2,0 и *4*-1,0 моль/дм<sup>3</sup>



**Рис. 4.** Зависимость концентрации катионов  $Zn^{2+}$ , образуемых в реакциях r1 и r2, от начальной концентрации кислоты при разных значениях  $\boldsymbol{b}$ 1-b=0,5, 2-1,0, 3-2,0, 4-2,5, 5-3,0 моль/дм<sup>3</sup>,  $6-b_{out}$ 

порциональна концентрации кислоты (см. рис. 4). Более высокие, чем соответствующие оптимальному значению b, концентрации ионов  $Zn^{2+}$  обусловлены параллельным протеканием реакции r2. Однако это, как уже отмечалось, приводит к понижению эффективности расходования кислорода.

## Заключение

Проведенный термодинамический анализ высокотемпературного (418 К) процесса окисления сульфида цинка кислородом в сернокислом растворе позволил, не прибегая к трудоемким экспериментам:

 выявить преобладающие продукты окисления сульфида цинка кислородом;

 проследить тенденции влияния концентрации кислоты и расхода кислорода на глубину продвижения реакций, приводящих к образованию серы и сульфат-ионов, и на соотношение этих реакций;

— подобрать оптимальные составы растворов для выщелачивания сульфида цинка, обеспечивающие максимальную концентрацию ионов цинка в растворе при более эффективном расходе окислителя.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-19-00186. The reported study was funded by Russian Science Foundation, project number 18-19-00186.

## Литература/References

1. Полосухин В.А., Нафталь М.Н., Шестакова Р.Д., Шур М.Б., Поппер Э.Х. Надеждинский металлургический завод — новые горизонты развития. Цветные металлы. 2001. No. 6. C. 53-55.

Polosikhin V.A., Naftal' M.N., Shestakova R.D., Shur M.B., Popper E.Kh. Nadezhdinskii metallurgical works: New development horizon. Tsvetnye Metally. 2001. No. 6. P. 53-55 (In Russ.).

- Naftal' M.N., Kuznetsov N.S., Naboichenko S.S., Solntsev K.A., Bryukvin V.A. Development of the nickel-refining production at Norilsk Nickel Harjavalta Oy in GMK Norilsk Nickel. Russian Metallurgy (Metally). 2019. No. 5. P. 495–506. DOI: 10.1134/S0036029519050069.
- Habashi F. A new era in pressure hydrometallurgy. *Metall.* 2014. Vol. 68. No. 1-2. P. 27–34.
- Mackey P.J. Oxygen in non-ferrous metallurgical processes past, present and future. *Canadian Metallurgical Quarterly*.1989. Vol. 28. No. 3. P. 211–224. DOI: 10.1179/ cmq.1989.28.3.211.
- Halfyard J.E., Hawboldt K. Separation of elemental sulfur from hydrometallurgical residue: A review. Hydrometallurg. Vol. 109. No. 1–2. P. 80–89. DOI: 10.1016/j. hydromet.2011.05.012.
- Садыков С.Б., Набойченко С.С. Автоклавное выщелачивание сульфидных цинковых концентратов с повышенным содержанием примесей. Цветные металлы. 2005. No. 4. C. 42—46.

*Sadykov S.B., Nabojchenko S.S.* Autoclave leaching of sulfide zinc concentrates with increased content of impurities. *Tsvetnye Metally.* 2005. No. 4. P. 42–46 (In Russ.).

- Zhukov V.V., Laari A., Lampinen M., Koiranen T. A mechanistic kinetic model for direct pressure leaching of iron containing sphalerite concentrate. *Chem. Eng. Res. Design.* 2017. No. 118. P. 131–141. DOI: 10.1016/j. cherd.2016.12.004.
- Yan S., Xie G., Yu Z., Shi H., Mo T., Dong H. Pressure oxidative acid leaching of complex polymetallic sphalerite containing high iron and indium. *Chinese J. Rare Metals.* 2016. Vol. 40. No. 4. P. 378–384. DOI: 10.13373/j.cnki. cjrm.2016.04.013.
- Xu H., Wei C., Li C., Fan G., Deng Z., Zhou X., Qiu S. Leaching of a complex sulfidic, silicate-containing zinc ore in sulfuric acid solution under oxygen pressure. Separat. Purif. Technol. 2012. Vol. 85. No. 2. P. 206–212. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.10.012.
- Gu Y., Zhang T.-A., Liu Y., Mu W.-Z., Zhang W.-G., Dou Z.-H., Jiang X.-L. Pressure acid leaching of zinc sulfide concentrate. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2010. Vol. 20. No. 1. P. 136–140. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60028-3.
- Becze L., Gomez M.A., Berre J.F.L.E., Pierre B. Demopoulos G.R. Formation of massive gunningite-jarosite scale in an industrial zinc pressure leach autoclave: A characterization study. *Canad. Metal. Quart.* 2009. Vol. 48. No. 2. P. 99–108.
- Guler E. Pressure acid leaching of sphalerite concentrate. Modeling and optimization by response surface methodology. *Physicochem. Probl. Miner. Proces.* 2016. Vol. 52. No. 1. P. 479–496. DOI: 10.5277/ppmp160139.

- Xu H., Wei C., Li C., Deng Z., Fan G., Li M., Li X. Selective recovery of valuable metals from partial silicated sphalerite at elevated temperature with sulfuric acid solution. J. Industr. Eng. Chem. 2014. Vol. 20. No. 4. P. 1373–1381. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.07.021.
- Шахалов А.А., Оспанов Е.А., Набойченко С.С., Фоменко И.В. Особенности автоклавного выщелачивания некондиционных сульфидных медно-цинковых концентратов. Цветные металлы. 2019. No. 1. С. 13—19. Shakhalov A.A., Ospanov E.A., Naboychenko S.S., Fomenko I.V. Features of pressure oxidative leaching of substandard copper-zinc sulfide concentrates. *Tsvetnye Metally*. 2019. No.1. P. 13—19. DOI: 10.17580/tsm.2019.01.02 (In Russ.).

15. Вигдорчик Е.М., Шнеерсон Я.М., Жмарин Е.Е., Шпаер В.М. Исследование одно- и двухстадиальной схем автоклавного выщелачивания цинковых концентратов методом математического моделирования. Цветные металлы. 2004. No. 12. С. 136—142. Vigdorchik E.M., Shneerson Ya.M., Zhmarin E.E., Shpaer V.M. Study of single-stage and dual-stage routes of autoclave leaching of zinc concentrates via mathematical simulation. Tsvetnye Metally. 2004. No. 12. C. 136—142 (In Russ.).

- Lampinen M., Laari A., Turunen I. Kinetic model for direct leaching of zinc sulphide concentrates at high slurry and solute concentration. *Hydrometallurgy*. 2015. No. 153. P. 160–169. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.02.012.
- Owusu G., Dreisinger D.B., Peters E. Effect of surfactants on zinc and iron dissolution rates during oxidative leaching of sphalerite. *Hydrometallurgy*. 1995. Vol. 38. No. 3. P. 315–324. DOI: 10.1016/0304-386X(94)00061-7.
- Tian L., Zhang T.A., Liu Y., Lv G.Z., Tang, J.J. Oxidative acid leaching of mechanically activated sphalerite. *Canad. Metal. Quarterly.* 2018. Vol. 57. No. 1. P. 59–69. DOI: 10.1080/00084433.2017.1367884.
- Liu Y., Fan Y.-Y., Qi J.-F., Tian L., Zhang T.-A. Research on sulfur conversion behavior in oxygen pressure acid leaching process of high indium sphalerite. *Miner., Met. Mater. Ser.* 2018. Vol. 2. P. 199–208. DOI: 10.1007/978-3-319-72131-6\_18.
- Owusu G., Peters E., Dreisinger D.B. Surface tensions and contact angles due to lignin sulphonates in the system: Liquid sulphur, aqueous zinc sulphate and zinc sulphide. *Canad. J. Chem. Eng.* 1992. Vol. 70. No. 1. P. 173–180. DOI: 10.1002/cjce.5450700125.
- Owusu G., Dreisinger D.B., Peters E. Interfacial effects of surface-active agents under zinc pressure leach conditions. *Metal. Mater. Trans. B.* 1995. Vol. 26. No. 1. P. 5– 12. DOI: 10.1007/BF02648972.
- 22. *Barin I.* Thermochemical data of pure substances. 2-nd ed. Weinheim, Basel: VCH Verlagsgesellschaft, 1993.