

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНОГО ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ПРИСУТСТВИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА

© 2021 г. Э.Б. Колмачихина, Т.Н. Луговицкая, М.А. Третьяк, К.Д. Наумов

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

Статья поступила в редакцию 19.01.21 г., доработана 17.03.21 г., подписана в печать 22.03.21 г.

Аннотация: Изучены физико-химические закономерности автоклавного окислительного сернокислотного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата. Установлено влияние концентрации лигносульфоната ($C_{\text{ЛСН}} = 0,2 \pm 0,8 \text{ г/дм}^3$), продолжительности выщелачивания ($\tau = 20 \pm 120 \text{ мин}$), температуры ($T = 393 \pm 423 \text{ К}$) и парциального давления кислорода ($P_{\text{O}_2} = 0,3 \pm 0,7 \text{ МПа}$) на степень извлечения цинка и железа в раствор, а также на гранулометрический состав кеков. Показано, что введение ЛСН позволяет интенсифицировать процессы извлечения цинка и железа. За 120 мин выщелачивания при $C_{\text{ЛСН}} = 0,6 \pm 0,8 \text{ г/дм}^3$ максимальное извлечение цинка составляет 89 %, железа – 37 %. Частный порядок реакции по лигносульфонату для сфалерита равен 0,3, для сульфидов железа – 0,9. Выявлено неоднозначное влияние повышения температуры на исследуемый процесс. Увеличение температуры с 413 до 423 К приводит к снижению извлечения цинка на 3–4 % вследствие формирования серосульфидных агрегатов крупностью более 150 мкм. Рассчитаны величины кажущейся энергии активации (E_a) выщелачивания сфалерита и сульфидов железа в присутствии лигносульфоната – соответственно 30 и 45 кДж/моль. Обнаружено, что увеличение парциального давления кислорода с 0,3 до 0,5 МПа оказывает положительное влияние на выщелачивание и позволяет повысить извлечение в раствор цинка (на 22 %) и железа (на 27 %). Однако при повышении парциального давления кислорода до 0,7 МПа в присутствии ЛСН после 40 мин ведения процесса отмечалось снижение скорости выщелачивания сульфида цинка, что могло быть связано с деструкцией лигносульфоната. Выявлено, что величины частных порядков реакций выщелачивания по кислороду составляют 1,2 для сфалерита и 2,5 для сульфидов железа.

Ключевые слова: автоклавное выщелачивание, лигносульфонат, кинетика, сфалерит, кажущаяся энергия активации, порядок реакции.

Колмачихина Э.Б. – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры металлургии цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Луговицкая Т.Н. – канд. техн. наук, доцент-исследователь кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: t.n.lugovitskaya@urfu.ru.

Третьяк М.А. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: mtret'yak144@gmail.com.

Наумов К.Д. – канд. техн. наук, инженер кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

Для цитирования: Колмачихина Э.Б., Луговицкая Т.Н., Третьяк М.А., Наумов К.Д. Физико-химические закономерности автоклавного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата в присутствии лигносульфоната. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 5. С. 13–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-13-24.

Physical and chemical regularities of zinc sulfide concentrate pressure leaching in the presence of lignosulfonate

E.B. Kolmachikhina, T.N. Lugovitskaya, M.A. Tret'yak, K.D. Naumov

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Received 19.01.2021, revised 17.03.2021, accepted for publication 22.03.2021

Abstract: The study covers physical and chemical regularities of zinc sulfide concentrate oxygen pressure leaching in sulfuric acid. The effect of lignosulfonate concentration ($C_{\text{LSN}} = 0.2 \pm 0.8 \text{ g/dm}^3$), leaching time ($\tau = 20 \pm 120 \text{ min}$), temperature ($T = 393 \pm 423 \text{ K}$), and oxygen partial pressure ($P_{\text{O}_2} = 0.3 \pm 0.7 \text{ MPa}$) on the degree of zinc and iron extraction into the solution and on the cake grain-size distribution was established. It was shown that lignosulfonate additive intensifies zinc and iron extraction into the solution. Maximum extraction of zinc and iron was 89 and 37 %, respectively, for 120 min of leaching at $C_{\text{LSN}} = 0.6 \pm 0.8 \text{ g/dm}^3$. The differential rate law with respect to lignosulfonate was 0.3 for sphalerite, and 0.9 for iron sulfides. A controversial influence of rising temperature on the process under investigation was found. Temperature

elevation from 413 to 423 K leads to a decrease in zinc extraction by 3–4 % due to the formation of sulfur-sulfide aggregates over 150 μm in size. The calculated values of apparent activation energy (E_a) of sphalerite and iron sulfide leaching in the presence of lignosulfonate were 30 and 45 kJ/mole, respectively. It was found out that an increase in oxygen partial pressure from 0.3 to 0.5 MPa has a positive influence on leaching and increases extraction of zinc and iron by 22 and 27 %, respectively. However, an increase in oxygen partial pressure up to 0.7 MPa in the presence of lignosulfonate after 40 min of leaching led to a decrease in leaching rate, possibly as a result of lignosulfonate destruction. It was found that differential rate laws with respect to oxygen are 1.2 for sphalerite and 2.5 for iron sulfides.

Keywords: pressure leaching, lignosulfonate, kinetics, sphalerite, apparent activation energy, rate law.

Kolmachikhina E.B. – Cand. Sci. (Eng.), senior engineer of the Department of non-ferrous metallurgy of the Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Lugovitskaya T.N. – Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of non-ferrous metallurgy of the UrFU. E-mail: t.n.lugovitskaya@urfu.ru.

Tret'yak M.A. – postgraduate student of the Department of non-ferrous metallurgy of the UrFU. E-mail: mtretyak144@gmail.com.

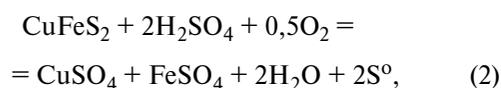
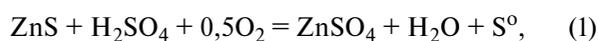
Naumov K.D. – Cand. Sci. (Eng.), engineer of the Department of non-ferrous metallurgy of the UrFU. E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

For citation: Kolmachikhina E.B., Lugovitskaya T.N., Tret'yak M.A., Naumov K.D. Physical and chemical regularities of zinc sulfide concentrate pressure leaching in the presence of lignosulfonate. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 5. P. 13–24 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-13-24.

Введение

Технологии производства цинка из сульфидного рудного сырья чрезвычайно разнообразны. Известны пирометаллургические, гидрометаллургические и комбинированные методы. Несмотря на многообразие способов, около 85 % мирового производства цинка приходится на традиционную технологию (обжиг—выщелачивание—электролиз) [1].

Альтернативой традиционной технологии является автоклавное окислительное выщелачивание, которое выгодно отличается своей высокой интенсивностью, экологической безопасностью и возможностью автоматизации [2, 3]. Важная особенность процесса автоклавного выщелачивания сульфидных цинковых концентратов — образование при температуре >386 К расплавленной элементной серы, оказывающей лимитирующее действие на извлечение цветных металлов [4, 5]. Ранее (до 80-х годов прошлого столетия) автоклавное выщелачивание ограничивалось температурами ниже плавления серы. Однако способность ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ), в частности лигносульфонатов (ЛСН) [6], устранять влияние расплавленной элементной серы [7], образующейся по реакциям [8]:



позволила повысить температуру выщелачивания до 413–423 К и, тем самым, устранить образова-

ние серосульфидных гранул, увеличить извлечение ценных компонентов и получить серу в виде отдельного продукта [6–9].

Среди перспективных ПАВ для автоклавного выщелачивания сульфидных концентратов были исследованы: экстракт квебрахо, о-, м-фенилендиамины, ароматические аминопроизводные, высокомолекулярные тиоэфиры (сульфаны), Циатим и некоторые другие [7, 10–14]. Однако ЛСН до сих пор остается самым часто используемым реагентом при автоклавном выщелачивании вследствие его высокой эффективности и низкой стоимости. Несмотря на многочисленность исследований, посвященных переработке рудного цинкового сырья в автоклавных условиях, вопросы влияния ПАВ на превращения минералов в составе полиметаллических концентратов изучены недостаточно. Кроме того, тенденция развития рудной базы указывает на возрастающие масштабы добычи более бедных полиметаллических цинковых руд, рациональная переработка которых возможна непосредственным гидрометаллургическим вскрытием с использованием автоклавного выщелачивания. Поэтому исследования, направленные на изучение процессов автоклавного выщелачивания цинкового сырья, включающие подбор ПАВ и режимных параметров (температуры, парциального давления кислорода и пр.), являются весьма актуальными и будут иметь практическую значимость.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния ЛСН, температуры, парциального

давления кислорода и продолжительности процесса на физико-химические закономерности автоклавного сернокислотного выщелачивания Учалинского цинкового концентрата.

Методика эксперимента

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали: цинковый концентрат Учалинского месторождения марки КЦ-4, лигносульфонат технический (ЛСН) Соликамского ЦБК; серную кислоту H_2SO_4 (ХЧ), технический кислород (из баллонов), нонагидрат сульфата железа (III) — $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (Ч).

Цинковый концентрат с крупностью фракций -150 мкм не менее 90 % и влажностью 3,5 % содержал, %: 45,6Zn, 9,25Fe, 1,17Cu, 30,15S, 0,25As, 1,2SiO₂. Основными сульфидными минералами являлись сфалерит (69,5 %) и пирит (12,9 %). Пустая порода была представлена доломитом (4,2 %), кизеритом (7,7 %), оксидами кремния (1,2 %). Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в CuK_{α} -излучении в диапазоне $2\theta = 0 \div 85$ град.

Используемый образец ЛСН представлял собой кристаллический порошок желтого цвета со средневзвешенной молекулярной массой 9250, содержащий, %: 29,0С; 54,5O; 5,5S; 6,6Na; 0,04К; 4,36Н.

Исходный раствор ЛСН с концентрацией $C_{ЛСН} = 60$ г/дм³ и рН = 4,9±5,0 готовили растворением порошка полимера в дистиллированной воде при перемешивании на магнитной мешалке в течение 15 мин при $T = 298$ К. Рабочие растворы $C_{ЛСН} = 0,2 \div 0,8$ г/дм³ получали непосредственным введением аликвотного количества раствора ЛСН в пульпу выщелачивания.

Растворы серной кислоты постоянного состава $C_{H_2SO_4} = 120$ г/дм³ готовили по общепринятым методикам.

Автоклавное окислительное выщелачивание цинкового концентрата

Опыты проводили в автоклавной титановой установке системы Вишневого объемом 1 дм³, снабженной перемешивающим, терморегулирующим, пробоотборным и контрольно-измерительными средствами. Коэффициент заполнения реактора задавали на уровне 0,6.

Исследовали влияние концентрации ЛСН ($C_{ЛСН} = 0,2 \div 0,8$ г/дм³), температуры ($T = 393 \div 423$ К), продолжительности выщелачивания ($\tau = 20 \div$

$\div 120$ мин) и парциального давления кислорода ($P_{O_2} = 0,3 \div 0,7$ МПа) при постоянных плотности пульпы (по массе, Ж : Т = 10 : 1) и скорости перемешивания (1000 об/мин, мешалка трехлопастная импеллерная) на показатели процесса.

Концентрат предварительно измельчали и подвергали сухой классификации. Навеску концентрата помещали в автоклав, распульповывали раствором серной кислоты и добавляли раствор ЛСН. Автоклав герметизировали и нагревали до заданной температуры, после чего подавали кислород до требуемого парциального давления, автоматически поддерживая температуру с точностью ± 2 К. В процессе выщелачивания отбирали пробы по 20 см³ через каждые 20 мин. Пульпу после выщелачивания фильтровали. Фильтрат и промывную воду анализировали на содержание цинка и железа (общее) с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (novAA 300, Analytik Jena, Германия). Кек промывали дистиллированной водой, сушили и взвешивали. Гранулометрический состав кека определяли с использованием ситового метода, лазерного дифракционного анализатора размера частиц HELOS&RODOS (Sympatec GmbH, Германия) и микроскопа «Микромед 3» (ООО «Оптические приборы», г. С.-Петербург).

Влияние ЛСН на восстановление ионов Fe^{3+}

Герметичные титановые реакторы объемом 0,1 дм³ заполняли раствором (коэффициент заполнения 0,6), содержащим 50 г/дм³ H_2SO_4 , 0,2 г/дм³ ЛСН, 0,35–2,5 г/дм³ Fe^{3+} , и перемешивали при температуре 393 К в течение 40 мин. Растворы анализировали на содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} титриметрическим методом.

Обработка экспериментальных данных

Степень извлечения металлов (α_{Zn} , α_{Fe} , %) оценивали, учитывая объемы отбираемых проб по формуле

$$\alpha_{Me}^i = \frac{C^i (V - v(i-1)) + \sum_{j=1}^{i-1} (C^j v)}{G_{Me}} \cdot 100, \quad (3)$$

где α_{Me}^i — степень извлечения металла к моменту отбора i -й пробы, %; C^i — концентрация металла в i -й пробе, г/дм³; v — объем пробы, дм³; V — исходный объем раствора выщелачивания, дм³; G_{Me} — масса металла в навеске концентрата, г.

Экспериментальные данные обрабатывали с использованием уравнения Ерофеева—Колмогорова, подбирая коэффициенты уравнения. Отдельные эксперименты описывали двумя уравнениями, так как характер кривых извлечения менялся. На представленных далее рисунках значками на графиках показаны экспериментальные данные, а линиями — описание процесса уравнением

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (4)$$

где k, n — коэффициенты; τ — продолжительность выщелачивания, мин.

Коэффициент n уравнения (4) характеризовал режим протекания процесса: при $n < 1$ реакция лимитируется диффузией, при $n > 1$ — химической реакцией.

На основе полученных данных двумя способами были рассчитаны величины кажущейся энергии активации (E_a , кДж/моль): в первом варианте определяли время достижения заданной степени извлечения, во втором — устанавливали мгновенную скорость процесса через построение касательных к кривым $\alpha_{Zn}, \alpha_{Fe} = f(\tau)$.

Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации ЛСН на показатели выщелачивания

На рис. 1 представлены кинетические зависимости извлечения цинка и железа в раствор выщелачивания — $\alpha_{Zn}, \alpha_{Fe} = f(\tau)$. Их характер менялся с введением ЛСН в растворы. На этих зависимостях условно можно выделить два участка: резкого роста процесса извлечения и замедления (рис. 1, а, кр. 1–3).

В отсутствие ЛСН наибольший прирост содержания ионов цинка и железа в растворе наблюдали в первые 20 мин эксперимента (рис. 1, кр. 1, 1'). Судя по дальнейшему резкому снижению скорости накопления ионов цинка и железа, уже через $\tau = 30\div 40$ мин окислительной обработки растворение минералов замедлялось вследствие образования элементарной серы. При этом в нерастворимых остатках преобладали сфероидальные агрегаты размером свыше 200 мкм (рис. 2, а). В целом за время выщелачивания 2 ч

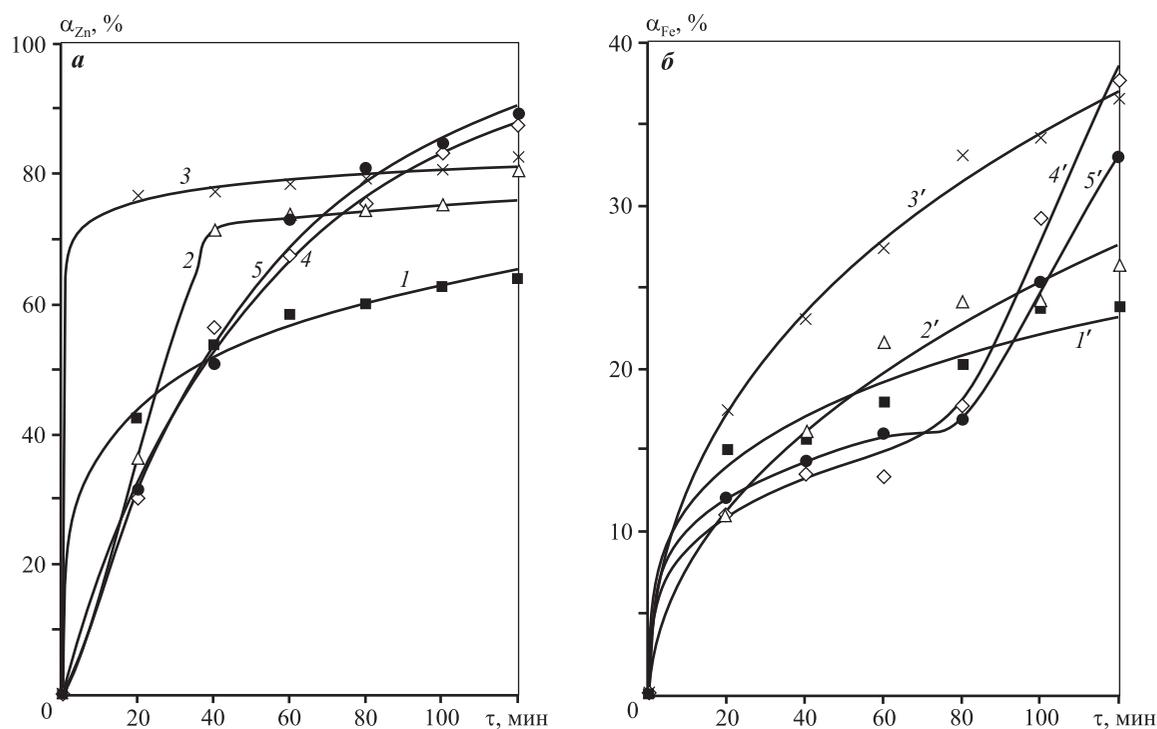


Рис. 1. Влияние продолжительности процесса выщелачивания цинка (а) и железа (б) при различной концентрации ЛСН ($T = 413 \text{ K}, P_{O_2} = 0,5 \text{ МПа}$)

$C_{\text{ЛСН}}, \text{ г/дм}^3$: 1, 1' — 0; 2, 2' — 0,2; 3, 3' — 0,4; 4, 4' — 0,6; 5, 5' — 0,8

Fig. 1. Effect of zinc (а) and iron (б) leaching time at different lignosulfonate concentrations ($T = 413 \text{ K}, P_{O_2} = 0.5 \text{ МПа}$)

$C_{\text{ЛСН}}, \text{ g/dm}^3$: 1, 1' — 0; 2, 2' — 0.2; 3, 3' — 0.4; 4, 4' — 0.6; 5, 5' — 0.8

при отсутствии ЛСН в раствор извлекали не более 64 % цинка и 23 % железа.

Добавка 0,2 г/дм³ ЛСН продлевала период активного перехода ионов цинка в раствор еще на 20 мин, после чего процесс растворения сфалерита практически останавливался (см. рис. 1). Увеличение дозировки ЛСН до 0,4 г/дм³ позволяло повысить извлечение цинка и железа в первые 20 мин эксперимента на 41 и 6 % соответственно. Периоды замедления на кинетических зависимостях при $C_{\text{ЛСН}} = 0,2 \div 0,4$ г/дм³ (рис. 1, а, кр. 2 и 3) возникают вследствие окклюдирующего действия образованной элементной серой в процессе выщелачивания. Это подтверждается и гранулометрическим анализом кека (рис. 2, б и в). Остаток после выщелачивания характеризовался крупными сфероидами размером ≥ 5 мм.

Увеличение $C_{\text{ЛСН}}$ до 0,6—0,8 г/дм³ приводило к снижению скорости извлечения цинка в раствор в первые 20—40 мин выщелачивания (рис. 1, а, кр. 4, 5), что может быть связано с недостаточным содержанием в пульпе ионов Fe^{3+} , обладающих каталитическим эффектом в исследуемых условиях [15], а также с закономерностями восстановления ферри-ионов макромолекулой ЛСН. Последнее подтверждается рядом дополнительных эксперимен-

тов, направленных на оценку восстановительной активности ЛСН. Для этого модельные растворы, содержащие ЛСН, H_2SO_4 , ионы Fe^{3+} , нагревали и при перемешивании выдерживали при $T = 393$ К в течение 40 мин. Анализ содержания ионов Fe^{2+} после температурной обработки в присутствии ЛСН приведен в табл. 1. Показано, что ЛСН восстанавливал часть ионов Fe^{3+} , и чем выше была исходная концентрация ионов Fe^{3+} , тем больше ионов восстанавливалось.

В целом, за время выщелачивания 2 ч при максимальном содержании ЛСН в пульпе выщелачивания извлекали 87—89 % цинка. При этом в кеке серосульфидных гранул не обнаруживали, 80 % частиц имели размер не более 200 мкм (рис. 2, г, д и рис. 4, кр. 4).

Таким образом, несмотря на различия кинетики растворения сфалерита (особенно в первые 20—40 мин выщелачивания), общее извлечение цинка за 120 мин с увеличением концентрации ЛСН с 0,2 до 0,8 г/дм³ возрастало с 80,3 до 89,2 %. Однако наибольший прирост извлечения цинка наблюдали при добавлении 0,2 г/дм³ ЛСН, он составил 18,9 %. Дальнейшее введение ЛСН до 0,4 г/дм³ и более приводило к незначительному приросту извлечения цинка на 5,0—1,7 %. Последнее под-

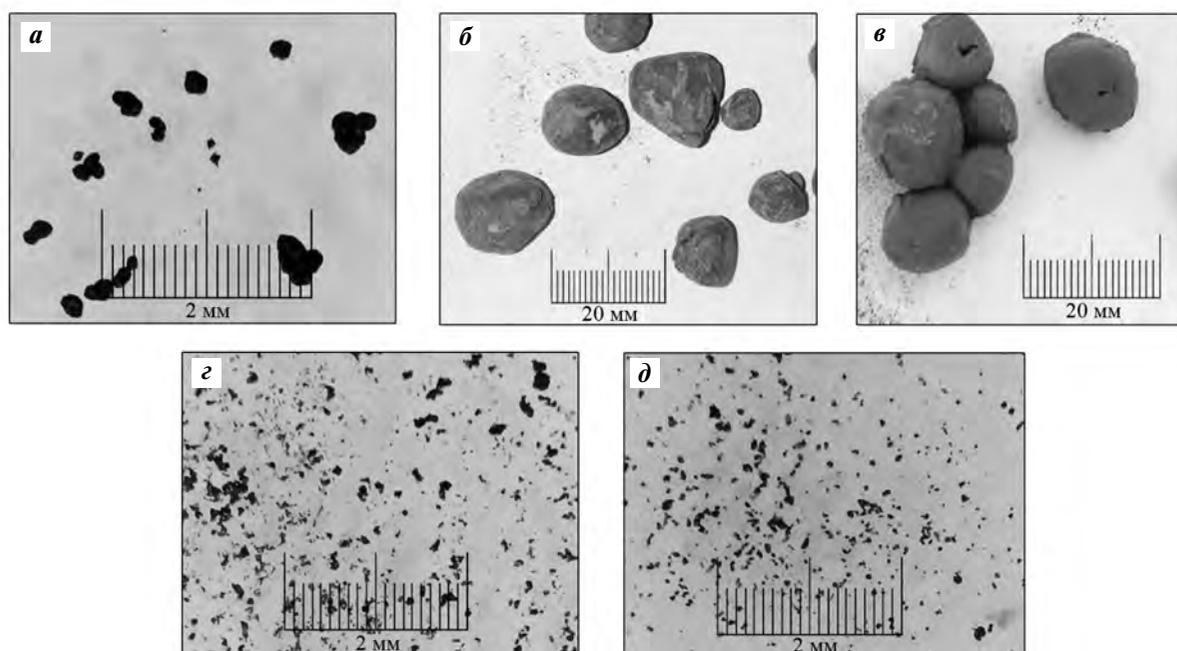


Рис. 2. Кек после автоклавного выщелачивания цинкового концентрата ($T = 413$ К, $P_{\text{O}_2} = 0,5$, МПа)
 $C_{\text{ЛСН}}$, г/дм³: а – 0; б – 0,2; в – 0,4; г – 0,6; д – 0,8

Fig. 2. Cake after zinc concentrate pressure leaching ($T = 413$ K, $P_{\text{O}_2} = 0.5$ MPa)
 C_{LSN} , g/dm³: а – 0; б – 0.2; в – 0.4; г – 0.6; д – 0.8

Таблица 1. Влияние ЛСН на содержание ионов железа в сернокислом растворе до ($C^{\text{исх}}$) и после ($C^{\text{кон}}$) температурной обработки ($C_{\text{ЛСН}} = 0,2 \text{ г/дм}^3$, $T = 393 \text{ К}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 50 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 40 \text{ мин}$)

Table 1. Effect of LSN on the content of iron ions in the sulfuric acid solution before (C^{init}) and after (C^{fin}) temperature treatment ($C_{\text{LSN}} = 0.2 \text{ g/dm}^3$, $T = 393 \text{ K}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 50 \text{ g/dm}^3$, $\tau = 40 \text{ min}$)

Концентрация, мг/дм ³		[Fe ²⁺], %
$C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{исх}}$	$C_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{кон}}$	
350	73	20,9
610	165	27,0
1280	197	15,4
2500	222	8,88

Примечание. В исходном растворе отсутствовали ионы Fe²⁺.

тверждается и расчетным порядком реакции выщелачивания сфалерита по ЛСН, равным 0,3 при степени извлечения цинка 80 %.

Поведение железосодержащих минералов при выщелачивании в присутствии ЛСН имело общие черты с поведением цинка. Так, наибольший прирост концентрации ионов железа наблюдали в первые 20 мин эксперимента, причем переход железа в раствор без добавок был выше, чем в случае присутствия ЛСН (рис. 1, б). Некоторое отклонение наблюдали при использовании $C_{\text{ЛСН}} = 0,4 \text{ г/дм}^3$.

При добавлении ЛСН в количестве 0,6–0,8 г/дм³ отмечали длительный период ($\tau = 20 \div 80 \text{ мин}$) медленного роста (на 1–2 %) концентрации ионов железа (период замедления выщелачивания). Однако после преодоления этого периода извлечение железа увеличивалось на 8,5–11,6 и 7,5–8,5 % соответственно.

Причиной возникновения периодов замедления и активации, вероятнее всего, является преимущественное окисление сульфида цинка в первые 60–80 мин эксперимента. Через 80 мин автоклавного выщелачивания цинк на >70÷80 % переведен в раствор. После этого интенсифицируются процессы окисления элементарной серы и создаются условия для беспрепятственного разложения железосодержащих сульфидов [16].

Расчетная величина частного порядка реакции выщелачивания сульфидов железа по ЛСН в диа-

пазоне $C_{\text{ЛСН}} = 0,2 \div 0,4$ и $0,6 \div 0,8 \text{ г/дм}^3$ составила 0,2 и 0,9 соответственно.

Влияние температуры на показатели выщелачивания

Эксперименты в отсутствие ЛСН показали закономерный рост перехода металлов в раствор с повышением температуры: извлечение цинка и железа возрастало с 50 до 57 % и с 13 до 20 % при $T = 393$ и 423 К соответственно за первые 40 мин (рис. 3). Однако при увеличении температуры и продолжительности выщелачивания переход цинка в раствор замедлялся: его общее извлечение за 120 мин снижалось с 64 % при 403 К до 60,7 % при 423 К. Извлечение железа нелинейно возрастало с ростом температуры. Так, например, повышение температуры от 393 до 403 К приводило к увеличению абсолютного извлечения железа на 5 %, с 403 до 413 К — на 3 %, с 413 до 423 К — на 2 %.

Повышение температуры способствовало увеличению размера частиц кека: при $T = 403 \div 413 \text{ К}$ более 80 % частиц были крупностью 180–365 мкм, при $T = 423 \text{ К}$ кек состоял из серосульфидных гранул крупностью 3–5 мм (рис. 4, кр. 1, 2 и рис. 5). Состав кеков после выщелачивания представлен в табл. 2.

В целом снижение извлечения цинка при увеличении температуры связано с интенсификацией окклюдирующего действия образованной элементарной серой вследствие снижения ее вязкости (с $0,047 \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 403 \text{ К}$ до $0,0262 \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 423 \text{ К}$ [17, 18]) и поверхностного натяжения (с $59,93 \text{ мН/м}$ при $T = 403 \text{ К}$ до $57,55 \text{ мН/м}$ при $T = 423 \text{ К}$ [19]).

На графиках $\alpha_{\text{Zn}} = f(\tau)$ в присутствии ЛСН при различных температурах (рис. 6, а, кр. 1–3)

Таблица 2. Состав кеков, полученных после выщелачивания при различных температурах в отсутствие ЛСН

Table 2. Composition of cakes obtained after leaching at different temperatures in the absence of LSN

$T, \text{ К}$	Состав кека, %				
	ZnS	CuFeS ₂	FeS ₂	S	Прочие
393	55,41	4,18	26,41	11,23	2,78
403	48,77	4,08	18,04	22,52	6,60
413	48,03	3,63	17,56	21,22	9,56
423	52,34	3,61	17,34	25,95	0,76

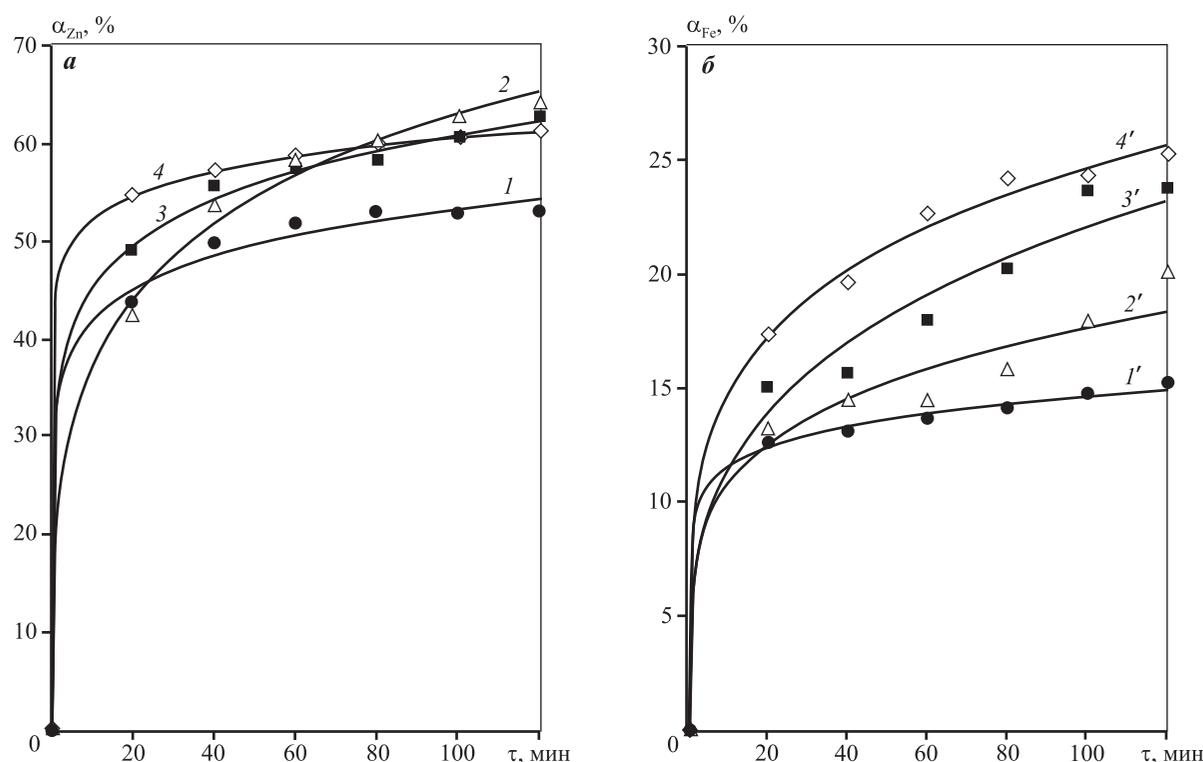


Рис. 3. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение цинка (а) и железа (б) при различной температуре процесса в отсутствие ЛСН ($P_{O_2} = 0,5 \text{ МПа}$)

$T, \text{ К: } 1, 1' - 393; 2, 2' - 403; 3, 3' - 413; 4, 4' - 423$

Fig. 3. Effect of leaching time on zinc (а) and iron (б) recovery at different process temperatures in the absence of LSN ($P_{O_2} = 0.5 \text{ MPa}$)

$T, \text{ K: } 1, 1' - 393; 2, 2' - 403; 3, 3' - 413; 4, 4' - 423$

и определенной продолжительности процесса формировался перегиб, характеризующий смену активного прироста извлечения на более медленный, что связано с блокированием поверхности минералов продуктами реакций. Причем чем выше температура, тем раньше наблюдался перегиб: так, например, при $T = 393 \text{ К}$ (кр. 1 на рис. 6, а) смена режима происходила при $\tau = 80 \text{ мин}$, при $T = 413 \text{ К}$ — при $\tau = 60 \text{ мин}$ (кр. 2, рис. 6, а), при $T = 423 \text{ К}$ — при $\tau = 40 \text{ мин}$. Поведение железа при выщелачивании также описывалось периодами замедления и активации (кр. 1'–3', рис. 6, б). При $T = 393, 413$ и 423 К начало периода активации наблюдали при $\tau = 80$ и 60 мин процесса выщелачивания.

Как известно, факторами, определяющими величину кажущейся энергии активации (E_a) окисления сфалерита, являются состав цинковых концентратов, содержание железа в сфалерите, наличие ионов Fe^{3+} в системе. Согласно [20–22], параметр E_a может принимать значения от 25 до

144 кДж/моль. Величина E_a растворения железосодержащих сульфидов также варьируется в широком диапазоне (45–110 кДж/моль) [23–25]. В исследуемом процессе превращение сульфида цинка в отсутствие ЛСН в интервале температур 393–423 К осуществлялось в смешанном режиме, об этом свидетельствовала величина $E_a = 47,4 \text{ кДж/моль}$ (табл. 3). Однако коэффициент n оказался < 1 (табл. 4), что говорит о наличии диффузионных затруднений при выщелачивании цинкового концентрата. Введение ЛСН в исследуемую систему приводило к уменьшению E_a на 17 кДж/моль вследствие снижения скорости подвода ионов Fe^{3+} к реакционной поверхности.

При выщелачивании железосодержащих сульфидов в отсутствие ЛСН значение E_a составляло 20 кДж/моль, а $n < 1$ (I и II участок кривых извлечения) (табл. 4). Последнее свидетельствовало о том, что процесс перехода железа в раствор лимитировался диффузией. При добавке ЛСН коэффициент n находился в диапазоне 0,8–1,9

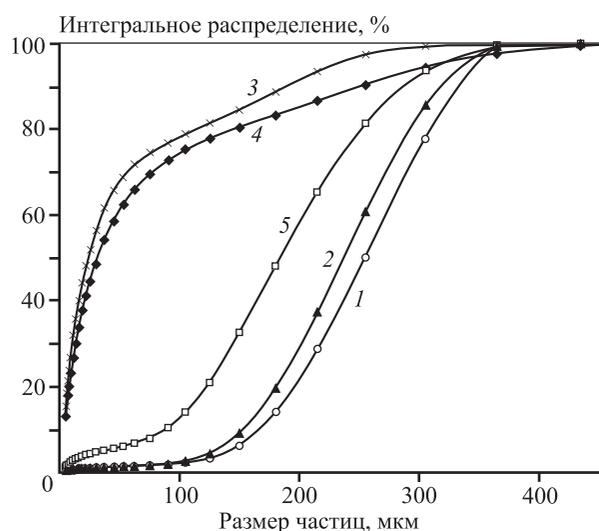


Рис. 4. Гранулометрический состав кеков после выщелачивания цинкового концентрата при отсутствии (1, 2) и в присутствии (3–5) ЛСН при различных температурах ($P_{O_2} = 0,5$ МПа, $C_{ЛСН} = 0,8$ г/дм³)
 T, К: 1 – 403; 2 – 413; 3 – 403; 4 – 413; 5 – 423

Fig. 4. Grain size distribution of cakes after zinc concentrate leaching in the absence (1, 2) and in the presence (3–5) of LSN at different temperatures ($P_{O_2} = 0.5$ MPa, $C_{LSN} = 0.8$ g/dm³)
 T, K: 1 – 403; 2 – 413; 3 – 403; 4 – 413; 5 – 423

Таблица 3. Рассчитанные значения кажущейся E_a при выщелачивании цинковых концентратов в присутствии ЛСН при $T = 393\div 413$ К

Table 3. Calculated values of apparent E_a during zinc concentrate leaching in the presence of LSN at $T = 393\div 413$ K

Элемент	α , %	$C_{ЛСН}$, г/дм ³	E_a , кДж/моль
Цинк	50	0	47,4
		0,8	30,0
Железо	15	0	20,8
		0,8	45,3

(II участок), а кажущаяся энергия активации повышалась до 45 кДж/моль. Это позволило предполагать об уменьшении диффузионных затруднений и переходе режима выщелачивания в смешанную область.

Гранулометрический анализ кека после выщелачивания свидетельствовал о неблагоприятном влиянии повышенных температур: увеличение температуры с 413 до 423 К в присутствии ЛСН приводило к снижению доли фракции –150 мкм с 81 до 33 % (см. рис. 4, кр. 4 и 5).

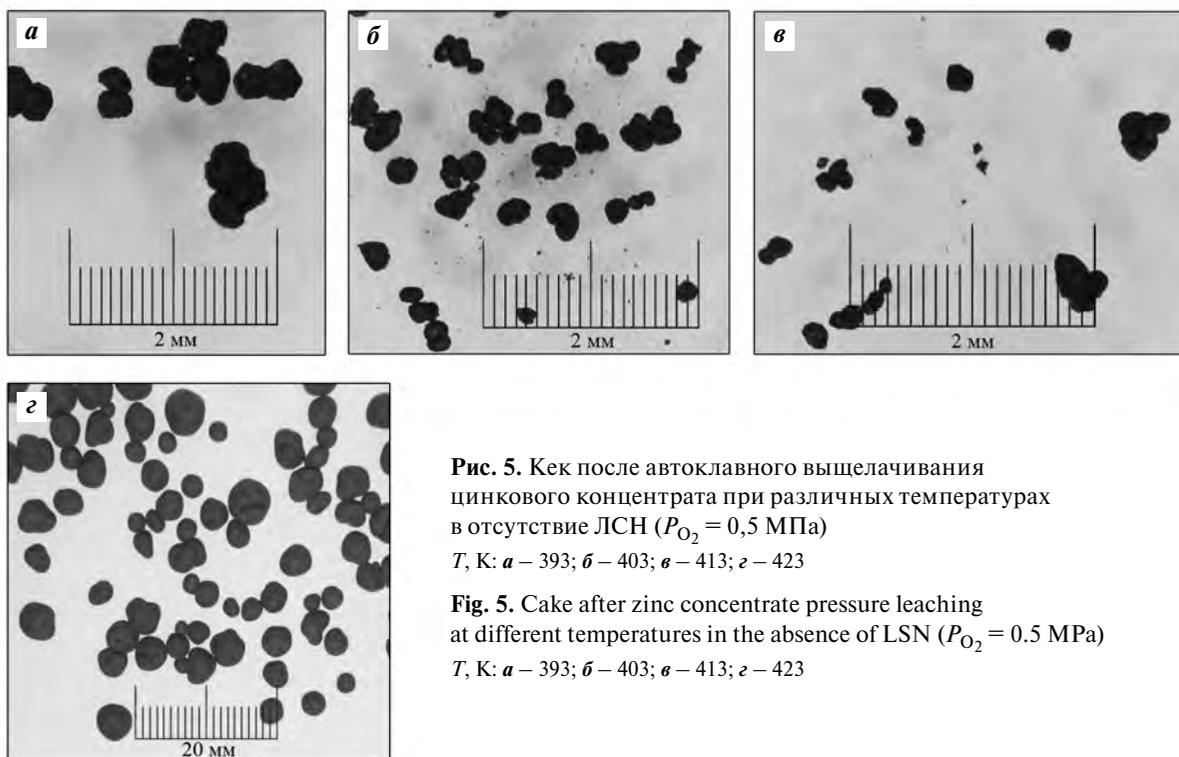


Рис. 5. Кек после автоклавного выщелачивания цинкового концентрата при различных температурах в отсутствие ЛСН ($P_{O_2} = 0,5$ МПа)
 T, К: а – 393; б – 403; в – 413; г – 423

Fig. 5. Cake after zinc concentrate pressure leaching at different temperatures in the absence of LSN ($P_{O_2} = 0.5$ MPa)
 T, K: а – 393; б – 403; в – 413; г – 423

Таблица 4. Значения коэффициентов уравнения Ерофеева–Колмогорова ($P_{O_2} = 0,5$ МПа)

Table 4. Values of Erofeev–Kolmogorov equation coefficients ($P_{O_2} = 0.5$ MPa)

T, К	$C_{ЛСН}$, г/дм ³	Цинк		Железо (I участок)		Железо (II участок)	
		<i>n</i>	<i>k</i>	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>n</i>	<i>k</i>
393	0	0,150	0,2060	0,111	0,0601	0,111	0,0601
403	0	0,336	0,0534	0,231	0,0259	0,231	0,0259
413	0	0,195	0,1720	0,316	0,0160	0,316	0,0160
423	0	0,101	0,3884	0,249	0,0324	0,249	0,0324
393	0,8	0,814	0,0012	0,238	0,0222	1,0656	$2 \cdot 10^{-5}$
403–413	0,8	1,014	0,0003	0,269	0,0191	1,8993	$1,9 \cdot 10^{-8}$
423	0,8	0,718	0,0052	0,320	0,0188	0,8491	0,0002

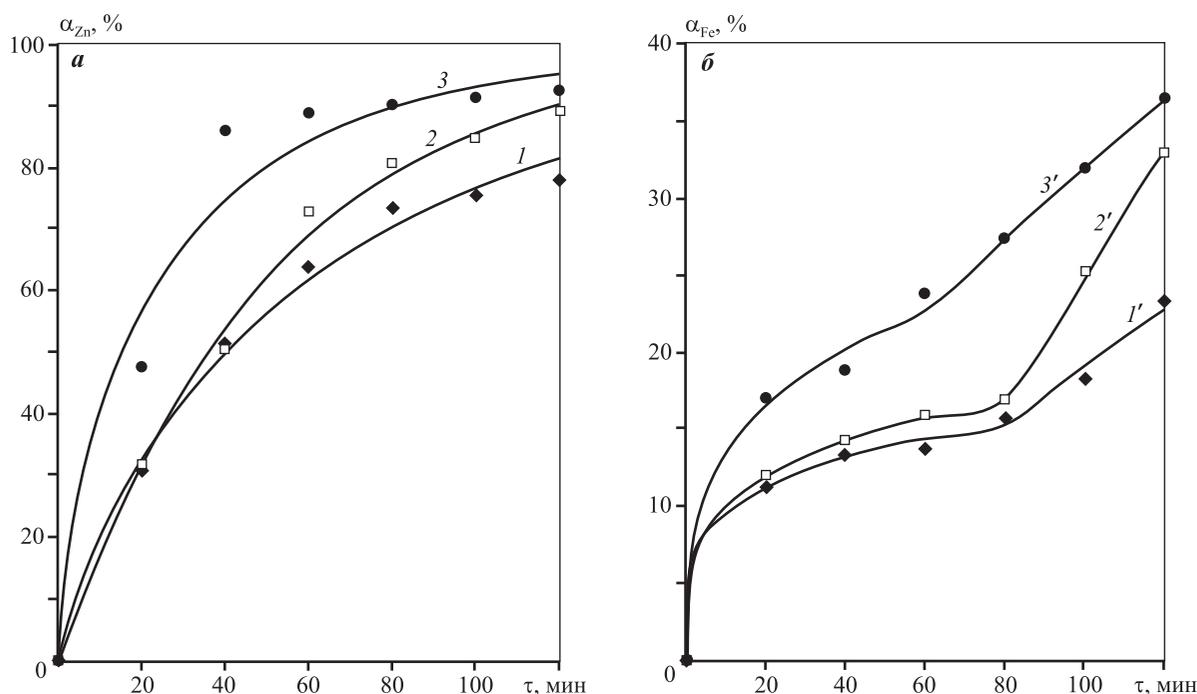


Рис. 6. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение цинка (а) и железа (б)

при различных температурах в присутствии ЛСН ($P_{O_2} = 0,5$ МПа, $C_{ЛСН} = 0,8$ г/дм³)

T, К: 1, 1' – 393; 2, 2' – 413; 3, 3' – 423

Fig. 6. Effect of leaching time on zinc (a) and iron (b) recovery at different temperatures in the presence of LSN

($P_{O_2} = 0.5$ MPa, $C_{LSN} = 0.8$ g/dm³)

T, K: 1, 1' – 393; 2, 2' – 413; 3, 3' – 423

Влияние парциального давления кислорода на показатели выщелачивания

При увеличении парциального давления кислорода с 0,3 до 0,7 МПа при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов в отсутствие и в присутствии постоянных количеств ЛСН ($C_{ЛСН} =$

$= 0,8$ г/дм³) интенсифицировался процесс перехода цинка и железа в раствор.

При низком парциальном давлении кислорода 0,3 МПа в отсутствие ЛСН извлечение цинка и железа не превышало 51 и 16 % соответственно (рис. 7, а, в). Повышение величины P_{O_2} до 0,5 МПа приводило к значительному приросту извлечения Zn

и Fe на 11,4 и 7,6 % соответственно. При дальнейшем увеличении P_{O_2} до 0,7 МПа извлечение железа возрастало на 7 %, а характер кривой извлечения цинка менялся. Последнее может быть связано с

образованием элементарной серы, а также сопутствующими окислительно-восстановительными и деструктивными превращениями ЛСН при высоких давлениях.

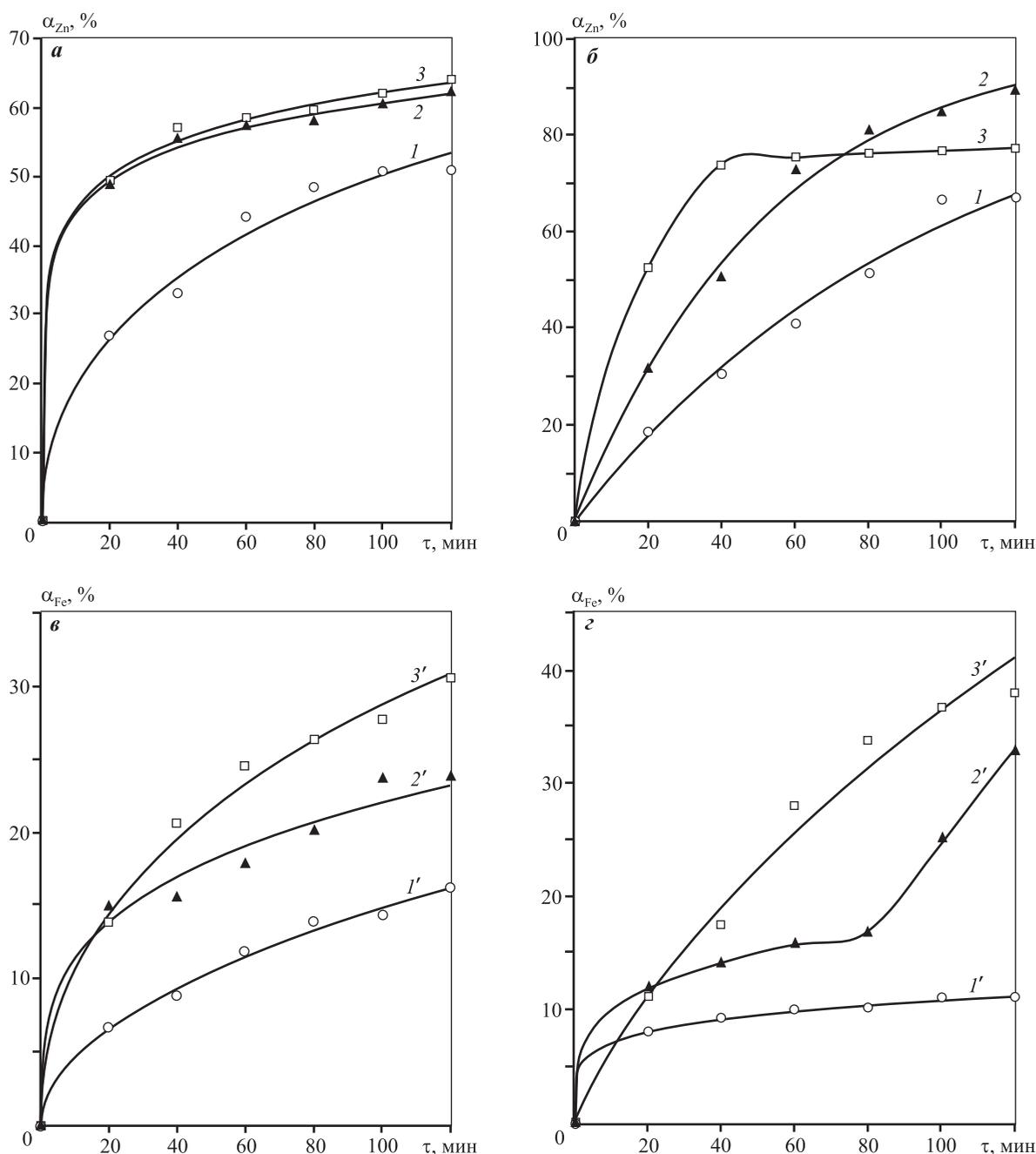


Рис. 7. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение цинка (*а, б*) и железа (*в, г*) при различном парциальном давлении кислорода в отсутствие (*а, в*) и в присутствии (*б, г*) ЛСН ($T = 413 \text{ K}$, $C_{\text{ЛСН}} = 0,8 \text{ г/дм}^3$)
 P_{O_2} , МПа: 1, 1' – 0,3; 2, 2' – 0,5; 3, 3' – 0,7

Fig. 7. Effect of leaching time on zinc (*a, б*) and iron (*в, г*) recovery at different oxygen partial pressures in the absence (*a, в*) and in the presence (*б, г*) of LSN ($T = 413 \text{ K}$, $C_{\text{LSN}} = 0.8 \text{ g/dm}^3$)
 P_{O_2} , МПа: 1, 1' – 0.3; 2, 2' – 0.5; 3, 3' – 0.7

Рассчитанные величины частных порядков реакций выщелачивания сфалерита и сульфидов железа по кислороду составили 1,2 и 2,5 соответственно (в отсутствие и в присутствии ЛСН).

Таким образом, представленные исследования показали перспективность использования ЛСН при автоклавном выщелачивании цинкового концентрата. Дальнейшие исследования будут направлены на изыскание новых эффективных поверхностно-активных веществ и композиций, пригодных для автоклавных режимов.

Заключение

Проведенные исследования показали принципиальное влияние ЛСН ($C_{\text{ЛСН}} = 0 \div 0,8$ г/дм³), температурных режимов (393–423 К), парциального давления кислорода (0,3–0,7 МПа) и продолжительности (20–120 мин) автоклавного выщелачивания Учалинского цинкового концентрата на кинетику извлечения цинка и железа в раствор. По результатам экспериментов был сделан ряд общих выводов:

1. При увеличении содержания ЛСН в системе общее извлечение цинка и железа возрастало с 64 до 89 % и с 24 до 37 % соответственно. При максимальном содержании ЛСН в системе (0,6–0,8 г/дм³) в первые 80 мин наблюдался период замедления выщелачивания сульфидов железа, связанный с преимущественным растворением сфалерита. Последующая активация выщелачивания сульфидов железа обусловлена замедлением перехода ионов цинка в раствор и интенсификацией процессов окисления элементной серы. При этом независимо от кинетических особенностей процесса в присутствии ЛСН извлечение цинка и железа было максимальным и составляло 87–89 и 37–33 % соответственно. Более 80 % частиц кека имели размер менее 200 мкм.

2. Повышение температуры выщелачивания неоднозначно влияло на извлечение цинка и железа. Температура свыше 413 К оказывала негативное воздействие на процесс. Независимо от содержания ЛСН в системе формировались серосульфидные агрегаты крупностью более 150 мкм вследствие снижения вязкости и поверхностного натяжения образованной в процессе выщелачивания элементной серы. Кажущаяся энергия активации выщелачивания сфалерита при введении в систему ЛСН уменьшалась с 47 до 30 кДж/моль, а сульфидов железа, напротив, — возрастала с 20 до 45 кДж/моль.

3. Увеличение парциального давления кислорода с 0,3 до 0,5 МПа интенсифицировало процессы извлечения цинка и железа.

Исследование выполнено в рамках реализации проекта НОЦ «Передовые производственные технологии и материалы», номер проекта 075-03-2021-051/5.

Acknowledgments: *The research was conducted as part of Research and Educational Center «Advanced Production Technologies and Materials» Project № 075-03-2021-051/5.*

Литература/References

1. Wood J., Wilson D., Hughes S. A new era in smelting sustainability — intensification of the Outotec® Ausmelt top submerged lance (TSL) process for zinc production. *Miner., Met., Mater. Ser.* 2020. P. 63–73. DOI: 10.1007/978-3-030-37070-1_6.
2. Садыков С.Б. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. *Sadykov S.B.* Autoclave treatment of low-grade zinc concentrates. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006 (In Russ.).
3. Набойченко С.С., Болатбаев К.Н. Закономерности гидрохимического окисления сульфидных минералов в сернокислых средах (> 380 К). *Комплекс. использ. минер. сырья.* 2005. No. 1. С. 46–52. *Naboichenko S.S., Bolatbaev K.N.* Regularities of hydrochemical oxidation of sulfide minerals in sulfuric acid environments (> 380K). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya.* 2005. No. 1. P. 46–52 (In Russ.).
4. Jan R.J., Hepworth M.T., Fox V.G. A kinetic study on the pressure leaching of sphalerite. *Metall. Trans. B.* 1976. No. 7. P. 353–361. DOI: 10.1007/BF02652705.
5. Halfyard J.E., Hawboldt K. Separation of elemental sulfur from hydrometallurgical residue: A review. *Hydrometallurgy.* 2011. Vol. 109. No. 1–2. P. 80–89. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.05.012.
6. 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.
7. 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.
8. Suárez-Gómez S.L., Sánchez M.L., Blanco F., Ayala J., de Cos Juez F.J. Successful sulfur recovery in low sulfur compounds obtained from the zinc industry: Evaporation-condensation method. *J. Hazard. Mater.* 2017. Vol. 336. P. 168–173. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.051.

9. Jorjani E., Ghahreman A. Challenges with elemental sulfur removal during the leaching of copper and zinc sulfides, and from the residues: A review. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 171. P. 333–343. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.06.011.
10. Rutledge J., Anderson C.G. Tannins in mineral processing and extractive metallurgy. *Metals*. 2015. No. 5. P. 1520–1542. DOI: 10.3390/met5031520.
11. Dreisinger D., Zheng Z., Hannigan N.J. The use of Ortho-Phenylene-Diamine (OPD) as a surfactant in the pressure oxidation of pyritic gold ores and concentrates. *Proc. TMS Fall Extract. Process. Conf.* 2003. Vol. 1. P. 603–615.
12. Шнеерсон Я.М., Онацкая А.А., Краснов А.Л. Применение поверхностно-активных веществ при автоклавном выщелачивании пирротиновых концентратов. *Цветные металлы*. 1982. No. 9. С. 26–30. Shneerson Ya.M., Onatskaya A.A., Krasnov A.L. Application of surfactants in autoclave leaching of pyrrhotite concentrates. *Tsvetnye Metally*. 1982. No. 9. P. 26–30 (In Russ.).
13. Tong L., Dreisinger D. The adsorption of sulfur dispersing agents on sulfur and nickel sulfide concentrate surfaces. *Miner. Eng.* 2009. Vol. 22. No. 5. P. 445–450.
14. Owusu G., Dreisinger D.B., Peters E. Interfacial effects of surface-active agents under zinc pressure leach conditions. *Metall. Mater. Trans. B*. 1995. Vol. 26. P. 5–12. DOI: 10.1007/BF02648972.
15. Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2002. Naboichenko S.S., Ni L.P., Sheerson Ya.M., Chugaev L.V. Autoclave hydrometallurgy of non-ferrous metals. Ekaterinburg: UGTU—UPI, 2002 (In Russ.).
16. Шпаер В.М., Калашникова М.И. Влияние серной кислоты на автоклавное выщелачивание низкосортных цинковых концентратов. *Цветные металлы*. 2010. No. 8. С. 23–27. Shpaer V.M., Kalashnikova M.I. Influence of sulphuric acid on autoclave leaching of low-grade zinc concentrates. *Tsvetnye Metally*. 2010. No. 8. P. 23–27 (In Russ.).
17. Sofekun G.O., Evoy E., Lesage K.L., Chou N., Marriott R.A. The rheology of liquid elemental sulfur across the λ -transition. *J. Rheol.* 2018. No. 62. P. 469–476. DOI: 10.1122/1.5001523.
18. Steudel R. Liquid sulfur. In: *Elemental sulfur and sulfur-rich compounds I (Top. Current Chem. Vol. 230)*. Chapter 2. Berlin: Springer, 2003. P. 81–116. DOI: 10.1007/b12111.
19. Тимрот Д.Л., Трактueva С.А., Алексеев Б.А. Поверхностное натяжение жидкой серы. *Теплофизика высоких температур*. 1983. Т. 21. No. 5. С. 884–889. Timrot D.L., Traktueva S.A., Alekseev B.A. Surface-tension of liquid sulfur. *High Temperature*. 1983. Vol. 21. No. 5. P. 671–676.
20. Crundwell F.K. Analysis of the activation energy of dissolution of the iron-containing zinc sulfide (sphalerite). *J. Phys. Chem. C*. 2020. No. 124. P. 15347–15354. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106702.
21. Zhukov V.V., Laari A., Lampinen M., Koironen T. A mechanistic kinetic model for direct pressure leaching of iron containing sphalerite concentrate. *Chem. Eng. Res. Design*. 2017. Vol. 118. P. 131–141. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.12.004.
22. Xie K., Yang X., Wang J., Yan J., Shen Q. Kinetic study on pressure leaching of high iron sphalerite concentrate. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2007. Vol. 17. No. 1. P. 187–194. DOI: 10.1016/S1003-6326(07)60070-3.
23. Bailey L.K., Peters E. Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: the case for an electrochemical mechanism. *Canad. Metall. Quart.* 1976. Vol. 15. No. 4. P. 333–344. DOI: 10.1179/000844376795050462.
24. Long H., Dixon D.G. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: A kinetic study. *Hydrometallurgy*. 2004. Vol. 73. No. 3–4. P. 335–349. DOI: 10.1016/j.hydromet.2003.07.010.
25. Lowson R.T. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Rev.* 1982. Vol. 82. No. 5. P. 461–497. DOI: 10.1021/cr00051a001.