

УДК 541.138

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-11-21>

Научная статья

Research article



К вопросу цементационной очистки цинковых растворов

А.В. Колесников, Е.И. Агеенко**Челябинский государственный университет**

Россия, 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

✉ Егор Игоревич Агеенко (ag-40@mail.ru)

Аннотация: Статья посвящена исследованиям технологии цементационной очистки сульфатных цинковых растворов от примесей, отрицательно влияющих на электролиз цинка. Цель работы – поиск новых вариантов глубокой цементационной очистки растворов, позволяющих сократить расходы цинковой пыли и активирующих добавок (соединений сурьмы и меди) в технологическом процессе и улучшить качество очищенного раствора (снижением в нем содержания кобальта, никеля, кадмия), подаваемого на электролиз цинка. Разработана новая технология цементационной очистки промышленных растворов, включающая следующие три стадии цементации примесей цинковой пылью: предварительная – очистка растворов от меди до концентрации 90–110 мг/л; первая – совместное осаждение меди, кадмия, кобальта, никеля с добавкой триоксида сурьмы; вторая – глубокая очистка растворов от всех оставшихся после 1-й стадии примесей. Эти стадии осуществлялись при следующих режимах: предварительное осаждение протекало при температуре $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительности $\tau = 30$ мин и расходе цинковой пыли $m = 0,2 \pm 0,4$ г/л; 1-я стадия очистки – $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1$ ч, $m = 2 \pm 3$ г/л, дозировка по сурьме – 3–6 мг/л; 2-я стадия очистки – $t = 75 \pm 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1$ ч, $m = 2 \pm 3$ г/л, дозировка медного купороса по меди – 50 мг/л, по сурьме – 2–3 мг/л. Разработанный метод позволяет снизить содержание примесей в исходном растворе до необходимых пределов для электролиза высококачественного цинка марки SHG. При этом расход цинковой пыли на первую и вторую стадии цементации должен уменьшиться до 35 кг/т цинка.

Ключевые слова: цементация, кобальт, кадмий, никель, медь, цинковая пыль, триоксид сурьмы, температура, очищенный для электролиза раствор.

Для цитирования: Колесников А.В., Агеенко Е.И. К вопросу цементационной очистки цинковых растворов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(4):11–21. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-11-21>

On the cementation purification of zinc solutions

A.V. Kolesnikov, E.I. Ageenko**Chelyabinsk State University**

129 Bratiya Kashiriny Str., Chelyabinsk 454001, Russia

✉ Egor I. Ageenko (ag-40@mail.ru)

Abstract: The article focuses on researching the technology of cementation purification of zinc sulfate solutions from impurities that adversely affect the electrolysis of zinc. The purpose of this work is to explore new approaches for deep cementation purification of solutions, aimed at reducing the consumption of zinc dust and activating additives (antimony and copper compounds) in the technological process, while improving the quality of the purified solution by decreasing the content of cobalt, nickel, and cadmium in the solution supplied for zinc electrolysis. In this study, a new technology for the cementation purification of industrial solutions was developed, which includes the following stages of impurity removal using zinc dust: preliminary purification stage to remove copper to a concentration of 90–110 mg/L; co-precipitation of copper, cadmium, cobalt, and nickel with the addition of antimony trioxide; deep purification of the solutions from all impurities remaining after the first stage. The purification process was conducted under the following conditions: the preliminary deposition took place at a temperature

of 50 °C, with a duration of 30 min and a zinc dust consumption of 0.2–0.4 g/L; the first purification stage occurred at a temperature of 80 °C, for a duration of 1 h, with a zinc dust consumption of 2–3 g/L, and an antimony dosage of 3–6 mg/L; the second purification stage was carried out at a temperature of 75–80 °C, for a duration of 1 h, with a zinc dust consumption of 2–3 g/L, and dosages of copper sulfate and antimony at 50 mg/L and 2–3 mg/L, respectively.

Keywords: cementation, cobalt, cadmium, nickel, copper, zinc dust, antimony trioxide, temperature, solution purified for electrolysis.

For citation: Kolesnikov A.V., Ageenko E.I. On the cementation purification of zinc solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(4):11–21. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-11-21>

Введение

В последние годы все большая потребность возникает в высококачественном цинке марки «Specialhighgrade» (SHG), в котором доля цинка, по сравнению с цинком марки ЦОА, выше на 0,015 мас. % (табл. 1).

Одно из основных требований производства высококачественного цинка — это получение растворов с глубокой очисткой от кобальта и никеля, которое усложняется на предприятиях, имеющих высокое содержание органики, железа и других примесей в электролитах, поступающих на цементационную очистку. Практика работ цинковых заводов показывает, что кобальт является основной примесью в цинковых растворах, а остальные микропримеси закоррелированы с ним с высокой статистической надежностью. То есть в 95 случаях из 100 можно считать, что при удалении из растворов кобальта до содержаний менее 1 мг/л остальные примеси снижаются в растворах до приемлемых для электролиза концентраций [1; 2].

Анализ работ по кинетике цементации цинковой пылью

Как правило, цементационный процесс, по сравнению с коррозионным, идет быстро и не может быть охарактеризован от начала до конца каким-нибудь одним механизмом. Весь процесс цементации, от момента соприкосновения цементирующегося металла с раствором до конечной стадии замедления реакции, можно разбить на несколько довольно четко выраженных периодов,

каждый из которых подчиняется своим закономерностям [3].

Типичная кинетическая кривая скорости процесса цементации представлена на рисунке. Ее вид позволяет выделить 4 периода процесса цементации. Как отмечено в работе [3], период *I* наблюдается только при наличии на поверхности металла пассивирующих пленок и связан с их удалением вследствие растворения при взаимодействии с электролитом. Если же поверхность металла в момент контакта с раствором находится в активном состоянии (без пассивирующих пленок), то период активирования поверхности отсутствует и цементация начинается непосредственно после погружения металла в электролит, т.е. без индукционного периода.

Второй период (*II*), по данным [3], связан с процессом формирования катодной поверхности, который нельзя отделить от процесса ее роста в толщину. Сразу же после появления первых центров кристаллизации восстановленного металла параллельно с образованием новых центров начинается рост уже существующих.

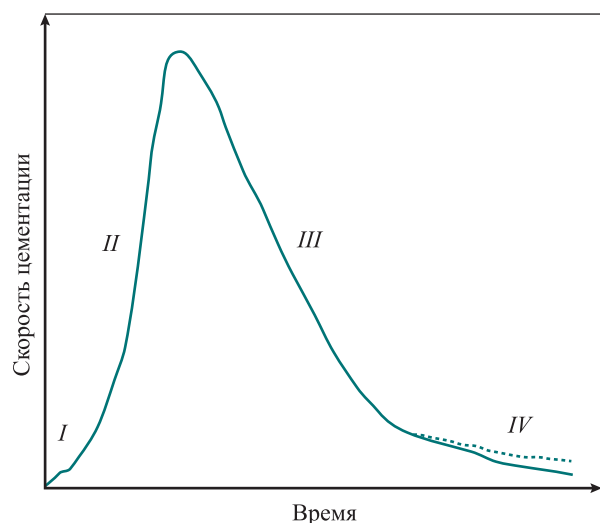
Третий период (*III*) — это главный период процесса, во время которого происходит в основном рост осадка восстанавливаемого металла и уменьшается концентрация его ионов в растворе. Скоростями побочных реакций во время главного периода обычно можно пренебречь.

Четвертый период цементации (*IV*) — это конечный период затухания реакции, сопровождающийся, как правило, существенным увеличением роли

Таблица 1. Химический состав (мас. %) цинка марок ЦОА и SHG

Table 1. Chemical compositions (wt. %) of zinc grades TsOA and SHG

Марка цинка	Zn, не менее	Примесь, не более					
		Pb	Cd	Fe	Cu	Sn	Al
ЦОА	99,98	0,01	0,003	0,003	0,001	0,001	Не нормируется
SHG	99,995	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,005



Зависимость скорости цементации от времени

I, II, III, IV – периоды процесса цементации

Dependence of cementation rate on time

I, II, III, IV – periods of the cementation process

побочных реакций (см. пункт на рисунке), часто прекращающих процесс восстановления задолго до наступления термодинамического равновесия [3].

В технологии гидрометаллургического производства цинка нейтральный цинковый раствор ($\text{pH} = 5,0\div 5,2$), полученный в результате завершения растворения обожженного цинкового концентрата в серной кислоте, подвергается цементационной очистке от меди, кадмия, никеля, кобальта, сурьмы, таллия и некоторых неконтролируемых микропримесей.

Цементационное осаждение примесных Me^{Z+} из раствора осуществляется действием металлического цинка. Этот процесс основан на том, что цинк не загрязняет цинковый раствор и более электроотрицателен, чем осаждаемые примеси, поэтому он служит восстановителем примесных катионов. Осаждаемые на цинке примеси по скорости цементации при температуре $\leq 70^\circ\text{C}$ образуют убывающий ряд: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Co}$, а Fe^{2+} не осаждается. При $t > 80^\circ\text{C}$, как отмечается в литературе, кадмий осаждается в меньшей степени, чем никель и кобальт. Этот ряд характерен для величин концентраций примесей в цинковом производстве.

К задачам цементационной очистки цинковых растворов от примесей относятся следующие:

- повышение степени очистки раствора;
- увеличение содержания кадмия в цементных осадках (сырье для получения кадмия);
- сокращение удельного расхода цементатора (цинковой пыли).

На показатели процесса цементации влияют температура, уровень pH, количество и соотношение осаждаемых примесей, масса твердой взвеси в исходном растворе, длительность операций, способы разделения цементных осадков от раствора [1].

Степень цементационной очистки нейтрального раствора эффективно возрастает лишь в течение ограниченного времени контакта цинковой пыли с раствором (20–30 мин). Затем окисление в первую очередь восстановленного кадмия начинает преобладать над осаждением примесей, и показатели очистки не улучшаются, а даже ухудшаются, если не добавлять «свежий» цементатор [1].

Таким образом, интенсификация цементации, как показано в вышеуказанных работах, достигается следующими способами:

- повышением удельного расхода цинковой пыли и ее дисперсности;
- применением активаторов цинковой пыли;
- повышением температуры до оптимальной;
- увеличением скорости перемешивания раствора;
- исключением передержек контакта раствора с цементатором.

При цементационной очистке на первых стадиях обычно удаляют медь и кадмий. Медь сравнительно легко удаляется из раствора при стехиометрическом расходе цинка, а полное удаление кадмия затруднительно, так как его цементный осадок способен вновь растворяться. Присутствие в цинковом растворе мышьяка, сурьмы, германия и окислителей типа Fe^{3+} способствует растворению цементного осадка кадмия [2].

Представление о том, какие металлы могут быть выделены из раствора цементацией цинком, можно получить, сравнивая стандартные электродные потенциалы металлов. Из теории электрохимических процессов следует, что все металлы, имеющие стандартный потенциал положительнее $-0,763\text{ В}$, могут быть цементированы цинком.

Практика очистки цинковых растворов от примесей, отрицательно влияющих на электролиз цинка

По данным информационно-аналитического банка данных [1] нами рассчитано (в процентном выражении) число заводов (всего 32), работающих по различным технологиям и показателям очистки от Co, включая схемы (периодическую и непрерывную) очистки, число стадий, актива-

торы, температуру очистки, содержание кобальта в очищенном растворе. Большинство заводов в мире работают по непрерывной схеме очистки от примесей в две или три стадии. В 22 % случаях вместо цинковой пыли для очистки от Со используют α – β -нафтол. Наиболее распространенная температура на очистке от кобальта — $t = 60\div 70$ °С. Глубина очистки от кобальта практически равномерно распределяется в диапазоне содержаний 0,1–2,0 мг/л. В качестве активаторов цинковой пыли используют Sb_2O_3 , As_2O_3 , CuSO_4 , в меньшей степени — соль шлиппе и тартрат калия.

На одном цинковом заводе реализована схема очистки, включающая две стадии очистки цинковой пылью крупностью +0,063–0,25 мм на первой стадии и –0,063 мм — на второй. На 2-ю стадию подавались такие активаторы, как медный купорос и соединения сурьмы. На 2-й стадии $t = 70\div 90$ °С. Назначение 1-й стадии — удалить из растворов медь и кадмий до концентраций < 1 мг/л (Cu) и менее 7–10 мг/л (Cd) и получить медно-кадмиевый кек, используемый для производства кадмия. На 2-й стадии необходимо очистить растворы от никеля, кобальта, кадмия и других примесей, остаточная концентрация которых должна удовлетворять требованиям электролиза цинка марки SHG [1]. Однако при внедрении новой схемы пришлось столкнуться с рядом трудностей по подготовке растворов к электролизу цинка. Ситуация усложнилась при переработке на заводе цинковых концентратов и окисленных руд с высоким содержанием кобальта и никеля и, как следствие, повышением содержания этих металлов в цинковых растворах, направляемых на цементационную очистку. В создавшейся ситуации возникла необходимость более глубокого изучения процесса цементации кобальта и никеля.

Известно [1; 2], что самым распространенным способом очистки цинковых растворов от кобальта является цементация его цинковой пылью с добавкой активаторов, в качестве которых чаще всего используют мышьяк и сурьму в виде солей, оксидов или простых веществ. Причем, как правило, усиление активации цинковой пыли происходит, когда в раствор вводят сурьму и мышьяк с ионами меди. В некоторых работах показывают преимущество ведения очистки от Co^{2+} и Ni^{2+} с применением активатора сурьмы в пятивалентном состоянии в количестве 0,25–0,4 мг/л [4].

Также на стадии цементации Co^{2+} и Ni^{2+} используют цинковую пыль с включениями свин-

ца, алюминия, меди и сурьмы [5–7]. В работе [5] предложено вести очистку сульфатного раствора цинка от примесей цементацией цинковой пылью, содержащей, %: 0,001–0,03 Al, 0,05–1,0 Pb и иногда 0,02–0,1 Cu. Сплав для получения цинковой пыли готовят добавкой свинца и цинка к сплаву цинка с алюминием [5–7]. Процесс очистки цинковой пылью ведут в две стадии по принципу противотока. Цинковую пыль, содержащую вышеуказанные примеси, подают с избытком на 2-ю стадию цементации, на которой удаляют из раствора кобальт и никель. По крайней мере, часть полученного цементного осадка с избытком цинковой пыли направляют на 1-ю стадию цементации для осаждения из раствора кадмия и меди.

Авторы [8] исследовали влияние на процесс цементации PbO и оксидов, образующихся на первом переделе по Гаррису, представляющих смесь окисленных соединений свинца и сурьмы. При этом показано, что оксиды свинца в растворе способствуют более полному осаждению кобальта и никеля при их цементации цинковой пылью. Для повышения эффективности осаждения никеля предложено вводить цинковые кеки, а также сульфиды свинца и цинка [1]. В работе [9] предлагают при очистке растворов добавлять кроме сурьмы соли свинца (20–100 мг/л) и серу (100–5000 мг/л), активированный уголь, бентонит, известняк.

Цинк-электролитный завод в Debari (Индия) вступил в строй в 1967 г. [10], а в 1976 г. его производство было расширено до 45 тыс. т. При этом был введен процесс очистки электролита посредством добавки K–Sb-тартрата к цинковой пыли для цементации примесей. Вначале расход цинковой пыли составлял 62 кг/т цинка, однако начиная с 1977 г. ее удельный расход постоянно возрастал, достигнув 80 кг/т из-за снижения качества сульфидного цинкового сырья. На основе исследований по сокращению расхода пыли была разработана двухстадийная схема очистки. Первая стадия предусматривала заниженную подачу цинковой пыли, а образующийся в технологии медно-кадмиевый кек выводили из процесса. На второй стадии также подают цинковую пыль, а отделенный в гидроциклоне кек возвращают на 1-ю стадию очистки. Внедрение двухстадийного способа на заводе снизило расход цинковой пыли до 35–40 кг/т.

В работе [11] дано описание технология трехстадийной очистки. На 1-й стадии подают оборотную цинковую пыль со 2-й и 3-й стадий и при $t = 70\div 75$ °С полностью цементируют медь и кадмий, а также значительную часть кобальта. Осадок от-

деляют в двух сгустителях диаметром 9 м. Слив подогревают до 95 °С и подают на 2-ю стадию (каскад из 4-х чанов). Здесь удаляют остатки кобальта путем подачи порошка Sb_2O_3 в 1-й чан и цинковой пыли в 1-й, 3-й и 4-й чаны. Избыток цинковой пыли вместе с осадком кобальта отделяют от раствора в гидроциклонах и возвращают на 1-ю стадию очистки. Слив гидроциклона поступает на 3-ю стадию, которая служит для окончательной очистки и является буфером для раствора перед подачей его на фильтрацию. На 3-ю стадию подают небольшое количество цинковой пыли для предотвращения перехода из осадка в раствор кобальта, кадмия и меди. Для лучшей фильтруемости pH раствора поддерживают на уровне 3,6–3,8. Фильтрацию ведут на фильтр-прессах через пропиленовую ткань и крафт-бумагу. Отфильтрованный раствор подают на электролиз.

В ряде работ показана эффективность очистки растворов от кобальта путем использования бутилового ксантогената и других органических веществ типа гидроксилamina, этилендиамина, мочевины, водорастворимой соли нитрозосоединения [12; 13], солей винной кислоты [14]. В то же время отмечено [1], что присутствие органических веществ сильно тормозит цементацию кобальта из-за их адсорбции на катодных участках металлического цинка. Поэтому разработанные методы очистки от примесей [15] имеют актуальное значение не только для очистки сточных вод, но и для получения качественных растворов для электролиза.

Установлено [16], что добавки нонилфенолполиэтиленгликоля, полиэтиленгликоля ухудшают цементацию кобальта, а добавки динафтилметан-4,4-дисульфоновой кислоты не влияют на цементацию. Показано, что медь оказывает позитивное влияние на цементацию кобальта, а сурьма, наоборот, отрицательное. Также отмечено, что при $t = 65\div 85$ °С реакция цементации Co^{2+} протекает в кинетическом режиме и описывается уравнением 1-го порядка. При этом исследуемый процесс включает в себя два периода: начальный (до 4 мин) и основной (до 10 мин), связанный с интенсивным выделением водорода.

В публикациях [17; 18] рассматривается влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на цементацию никеля цинковым порошком крупностью 54–74 мкм из растворов с содержаниями никеля и меди 180 и 200 мг/л соответственно. Добавки ПАВ составляли 15–30 мг/л. Установлено, что присутствие ПАВ ингибирует процесс цементации

никеля, при этом уменьшаются размер зерен и пористость цементных осадков. С повышением температуры увеличиваются кристаллы никеля и пористость осадка.

В работе [18] также рассмотрено влияние добавки нонилфенолполиэтиленгликоля на цементацию кадмия цинковым порошком крупностью 54–74 мкм из растворов 202 мг/л Cd^{2+} + 200 мг/л Cu^{2+} при pH = 4,5. Установлено, что, в отличие от отрицательного влияния на цементацию никеля всех исследуемых ПАВ, в случае с кадмием, наоборот, процесс ускорялся. Выявлено, что константа скорости цементации кадмия в присутствии меди ($K \cdot 10^3$, см/с) уменьшается в ряду: с 4,2 в присутствии нонилфенолполиэтиленгликоля до 3,7 (без добавок), до 3,3 при добавке полиэтиленгликоля и до 2,6 в присутствии динафтилметан-4,4-дисульфоновой кислоты.

Авторами [19] отмечено, что при организации непрерывного процесса очистки растворов до допустимого содержания в них отрицательных для электролиза цинка примесей присутствие ПАВ в исходном растворе потребует увеличения расхода цинковой пыли для достижения заданного уровня очистки.

В работе [20] для цементации кобальта в качестве активатора использовали порошок Sb_2O_3 . При этом были определены оптимальные условия для цементации кобальта из растворов сульфата цинка, содержащих 150 000 мг/л ZnSO_4 и 24 мг/л кобальта. Так, содержание Co^{2+} в растворе было снижено до 1 мг/л при следующих режимах цементации: расход цинковой пыли крупностью 120–150 мкм составлял 5 г/л; добавка Sb_2O_3 — 4 мг/л; pH раствора — 4,5, $t = 85$ °С. Были установлены [20] оптимальные условия очистки растворов от кобальта при добавке оксида сурьмы (III): $t = 80\div 85$ °С, концентрация Cu^{2+} — 200–300 мг/л, соотношение $\text{Sb} : \text{Co} = (0,5\div 2) : 1$.

В работе [21] описан модифицированный вариант глубокой очистки растворов сульфата цинка от кобальта. Исходный раствор содержал, мг/л: 80–180 Cu, 300–450 Cd, 4–8 Co, 4–8 Ni, 5–12 Ti, 0,1–0,15 As. При оптимальных расходах цинкового порошка 3,0–3,5 г/л, рвотного камня $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ — 1 мг/л, CuSO_4 — 25 мг/л (минимум), pH = 4,5÷4,8, $t = 80\div 85$ °С, $\tau = 3,0\div 3,5$ ч получен очищенный раствор, содержащий 0,1 мг/л Co, < 0,3 мг/л Ni и повышенное количество (в мг/л) меди (0,13–0,15), кадмия (1,0) и таллия (2,0).

Изучены [22] условия очистки от кобальта сульфатных цинковых растворов с содержанием цин-

ка 154 000 мг/л и примесей (в мг/л): Cu — 290, Cd — 610, Co — 22, Fe — 3, Ni — 6, Sb — 2. Цементация проходила в две стадии при температуре 70 °С, pH = 4,5 и добавках Cu^{2+} — 20 мг/л, As — 100 мг/л, расходе цинкового порошка 2 г/л. На первой стадии степень очистки от кобальта составила 50 %. После второй стадии содержание кобальта в растворах понижается до <0,75 мг/л.

Исследовано [23] влияние добавок солей металлов (Cu, Cd, Pb, Sb, Sn) на кинетику цементации кобальта с использованием цинкового порошка с размером частиц 50–750 мкм и удельной поверхностью 1,74 м²/г. Определен оптимальный режим цементации: температура 85 °С, добавки (в мг/л): Cu — 15, Cd — 10, Sb — 2. Установлено, что процесс цементации кобальта описывается кинетическим уравнением 1-го порядка и энергия активации составляет 51 кДж/моль. Показаны значительные отличия в цементации кобальта из промышленного и синтезированного растворов.

Исследования, проведенные в работе [24], доказали, что при цементации кобальта с добавками Sb_2O_3 происходит соосаждение сурьмы с кобальтом и получаемый цементный продукт содержит в этом случае металлическое соединение типа CoSb.

Изучена [25] цементация кобальта цинковым порошком из раствора состава, мг/л: 13–28 Co, 3,0 Sb_2O_3 , 150 000 Zn при pH = 5,0. Определен оптимальный режим цементации, при котором содержание кобальта в растворе составляет <0,5 мг/л: $t = 85$ °С, $\tau = 90$ мин, скорость перемешивания пульпы — 300 об/мин, расход цинкового порошка (крупность < 55 мкм) — 1,6 г/л.

Определены [26] оптимальные условия цементации кобальта и никеля в присутствии активирующих добавок CuSO_4 и $\text{KSbC}_4\text{H}_2\text{O}_6$: $t = 80$ °С, $\tau = 75$ мин, расход цинкового порошка — 1500 % (от стехиометрии), отношение Sb : Co = 1. Отмечается, что при увеличении продолжительности очистки ($\tau > 75$ мин) фиксируется частичное растворение цементных осадков. Отсутствие меди в растворе очень сильно влияет на цементацию никеля, в меньшей степени влияет отсутствие мышьяка.

Показано [27] отрицательное влияние цинка на цементацию кобальта. Отмечено, что при концентрации цинка >50 000 мг/л через 3 ч из раствора удалялось только несколько процентов кобальта. Процесс цементации протекал на вращающемся диске из металлического цинка при $t = 90$ °С, исходной концентрации кобальта 10 мг/л, pH = 3,3, без активирующих добавок.

Исследован [28] механизм удаления кобальта цинковой пылью с добавлением As_2O_3 и Cu в гальванической ячейке с мембраной и цинковым анодом и медным катодом. Дана конструкция ячейки. Приведены катодные реакции: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{г})$, $2\text{Co}^{2+} + 2\text{HAsO}_2 + 6\text{H}^+ + 10\text{e}^- = 2\text{CoAs} + 4\text{H}_2\text{O}$ и анодная реакция: $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$. Показано, что степень удаления кобальта возрастает с увеличением температуры и количества добавляемого As_2O_3 . Дозировка Cu^{2+} ускоряет выделение кобальта, что объясняется образованием гальванической пары между цинком и медью. При дозировке активирующих добавок картина цементации кобальта существенно меняется. Приводятся [28; 29] сравнительные данные скоростей цементации кобальта, отн. ед.: 1 (без добавок), 1,1 (добавка медь), 3,0 (сурьма), 18,0 (медь + сурьма) при температуре 73 °С, содержании в исходном растворе, мг/л: Co — 30, Cu — 30, Sb — 1,5, расходе цинковой пыли 4 г/л, pH = 3,6.

В работах [2; 9; 30] отмечено, что влияние ПАВ на процессы цементации состоит в том, что они, адсорбируясь на поверхности цементационных элементов, создают дополнительное сопротивление в электрической цепи, в результате чего снижается ток. В макроэлектролизе заданный ток легко поддерживается путем изменения подводимого к ванне напряжения, а в маломощных цементационных элементах для преодоления дополнительного сопротивления пришлось бы подбирать гальваническую пару с большой величиной ЭДС. В конечном итоге наличие ПАВ в растворах, подвергаемых цементации, ведет к увеличению времени процесса, необходимого для достижения заданного остаточного содержания осаждаемого металла в растворах [30–34].

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует, что практически на всех заводах реализована трехстадийная схема очистки, включая промежуточную очистку для частичного вывода меди из процесса. Известно, что для глубокой очистки растворов от кобальта и никеля необходимы повышенный расход цинковой пыли с крупностью менее 55 мкм, обязательные добавки соединений сурьмы и присутствие в растворе меди. Существенное снижение расхода цинковой пыли было достигнуто на цинковом заводе «Цинкур» (Kokkola, Финляндия) за счет использования на стадии цементации триоксида мышьяка [1]. Кроме того, на указанном заводе существуют различия с другими известными схемами очистки, связанные с последовательностью

проведения операций: после промежуточной стадии частичной очистки от меди на 1-й стадии проводится глубокая очистка от кобальта и никеля (в большинстве заводов — от меди и кадмия), а на конечной стадии — глубокая очистка от кадмия (на других предприятиях — от кобальта и никеля).

В связи с вышесказанным в настоящей работе была исследована схема очистки с глубоким осаждением кобальта и никеля на 1-й стадии.

Цель работы — поиск новых вариантов глубокой цементационной очистки растворов, позволяющих сократить расходы цинковой пыли и активирующих добавок (соединений сурьмы и меди) в технологическом процессе и улучшить качество очищенного раствора (за счет снижения в нем содержания кобальта, никеля, кадмия), подаваемого на электролиз цинка.

Экспериментальная часть

В работе предлагается следующая технология цементационной очистки промышленных растворов:

— предварительная стадия — цементационная очистка растворов от меди до ее концентрации 90–110 мг/л ($t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30$ мин, расход цинковой пыли $m = 0,2 \div 0,4$ г/л);

— 1-я стадия — совместное осаждение меди, кадмия, кобальта, никеля с добавкой триоксида сурьмы ($t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1$ ч, $m = 2 \div 3$ г/л, дозировка по сурьме — 3–6 мг/л);

— 2-я стадия — глубокая очистка растворов от всех оставшихся после 1-й стадии примесей ($t = 75 \div 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1$ ч, $m = 2 \div 3$ г/л, дозировка медного купороса по меди — 0–50 мг/л, дозировка по сурьме — 2–3 мг/л).

Общий расход реагентов составил: цинковая пыль — 4,2–6,4 г/л, дозировка медного купороса по меди — 50 мг/л, дозировка по сурьме — 5–9 мг/л.

Расходные показатели цинковой пыли и реагентов показаны в некоторых пределах, что связано с разным содержанием примесей в используемом в опытах нейтральном промышленном цинковом растворе.

В качестве исходных материалов применялись:

— нейтральные промышленные цинковые растворы состава (средние данные), мг/л: Zn — 136 800, Co — 4,09, Cd — 562, Cu — 306, Ni — 3,85, Sb — 0,41, As — 0,35, Fe_{общ} — 91,1, Fe²⁺ — 22,9;

— раствор триоксида сурьмы — суспензия с концентрацией по твердому 800 мг/л;

— раствор сульфата меди;

— мелкодисперсная цинковая пыль.

На стадии предварительного осаждения проводили цементацию меди из цинковых растворов, получаемых при выщелачивании обожженного цинкового концентрата, используя цинковую пыль (40–60 % фракции — 0,063 мм).

В результате после предварительного осаждения были получены фильтраты, используемые на 1-й стадии цементационной очистки, с различным содержанием меди:

Номер фильтрата.....	1	2	3	4	5	6	7
Cu, мг/л.....	65	93	100	115	124	200	300

На первой стадии цементационной очистки исходный фильтрат с различным остаточным содержанием меди (от 65 до 300 мг/л), после ее предварительного осаждения, добавляли сурьму в виде пульпы Sb₂O₃ из расчета, что Sb : (Co + Ni) = 1 : 1, и цинковую пыль крупностью — 0,063 мм для осаждения примесей (Cu, Cd, Co и Ni) с расходом 2,5 г/л. Цементацию на 1-й стадии вели при температуре 80 °C в течение 1 ч. Указанные параметры (расход цинковой пыли, температура и продолжительность процесса) были определены при проведении дополнительных опытов с использованием фильтратов, полученных после предварительного осаждения меди до ее концентраций 90–110 мг/л. Было установлено влияние содержания меди в фильтратах после предварительного осаждения на остаточное содержание кадмия и кобальта в растворе после 1-й стадии цементации:

Cu, мг/л.....	65	93	100	111	124	200	300
Cd, мг/л.....	0,12	0,13	0,15	0,25	2,6	4,8	104,5
Co, мг/л.....	0,26	0,21	0,22	0,27	0,30	0,35	2,62

Видно, что содержание кадмия и кобальта в растворе после 1-й стадии очистки снижается с уменьшением содержания меди в растворе после стадии предварительной цементации. Таким образом, можно было сделать предварительный вывод, что для получения приемлемых для электролиза цинка показателей кадмия и кобальта необходимо достигать содержание меди в растворе после предварительной цементации 90–110 мг/л.

Как было отмечено выше, для установления более точных режимов проведения очистки была поставлена дополнительная серия опытов, в ходе которой определяли температуру и продолжительность протекания процесса, дозировку

Таблица 2. Химический анализ растворов (мг/л) после 1-й стадии очистки от примесей, отрицательно влияющих на электролиз цинка

Table 2. Chemical analysis of solutions (mg/L) after the first stage of purification from impurities that negatively affect zinc electrolysis

<i>t</i> , °C	Cd	Co	Ni
75	0,15	0,39	0,31
80	0,11	0,22	0,31
85	0,07	0,41	0,21

цинковой пыли и активирующих добавок. Также была доказана необходимость стадии предварительного осаждения меди до указанных концентраций 90—110 мг/л. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Из полученных данных (табл. 2) видно, что с повышением температуры наблюдается снижение содержания некоторых примесей в фильтрате, однако в случае с кобальтом при $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ через 1 ч протекает обратное растворение с ростом его количества. Поэтому можно считать целесообразным применение температурного режима в $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,

так как концентрация других примесей колеблется в допустимых пределах.

Были также поставлены опыты по цементации примесей на 1-й и 2-й стадиях очистки при разных расходах цинковой пыли (табл. 3) при расходах меди и сурьмы 50 и 2 мг/л соответственно.

Как видно из приведенных данных (табл. 3), при расходах цинковой пыли от 2,5 до 4,0 г/л были получены приемлемые для 1-й стадии результаты очистки растворов. На 2-й стадии при высоком качестве раствора после 1-й стадии получены стабильно высокие показатели очистки от кобальта и кадмия на уровне 0,2 и 0,1 мг/л соответственно при расходе цинковой пыли 1,5 г/л.

Были проведены исследования с различными добавками реагентов, выступающих в роли катализатора цементации, а именно с раствором сульфата меди с концентрацией по меди 50 мг/л и с сурьмой в виде пульпы Sb_2O_3 с концентрацией по сурьме 6—7 мг/л на 2-й стадии очистки. Результаты сведены в табл. 4.

Из полученных данных (табл. 4) видно, что при введении на 2-й стадии цементации 50 мг/л меди и 2 мг/л сурьмы количество примесей в очищенном растворе сводится к минимуму. Увеличение

Таблица 3. Концентрация примесей в растворе (мг/л) после очистки при разных дозировках цинковой пыли (г/л)

Table 3. Concentration of impurities (mg/L) in the solution after purification at different zinc dust dosages (g/L)

1-я стадия				2-я стадия			
Цинковая пыль	Cd	Co	Ni	Цинковая пыль	Cd	Co	Ni
2,5	0,24	0,20	0,29	1,5	0,105	0,233	0,218
3,0	0,23	0,19	0,23	2,0	0,103	0,209	0,162
4,0	0,22	0,13	0,19				

Таблица 4. Содержание примесей в растворе после очистки цинковой пылью при изменении дозировки активирующих добавок на 2-й стадии цементации ($\tau = 1\text{ ч}$, $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, расход цинковой пыли 2,5 г/л)

Table 4. Impurity content in the solution after purification with zinc dust when varying the dosage of activating additives at the second stage of cementation ($\tau = 1\text{ h}$, $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, zinc dust consumption 2.5 g/L)

Дозировка реагентов на 2-й стадии цементации, мг/л		Cd, мг/л		Co, мг/л	
Cu	Sb	Раствор после 1-й стадии цементации	Очищенный раствор после 2-й стадии	Раствор после 1-й стадии цементации	Очищенный раствор после 2-й стадии
0	2	0,32	0,11	0,37	0,33
50	2	0,20	0,10	0,35	0,14
50	0	0,15	0,10	0,26	0,28
50	4	0,35	2,59	0,45	0,43

Таблица 5. Содержание кобальта и кадмия (мг/л) на 1-й стадии очистки при увеличении продолжительности процесса

Table 5. Cobalt and cadmium content (mg/L) at the first stage of purification with increasing process duration

τ, мин	Cd	Co
0	516	3,54
30	15,5	1,41
60	15,8	0,73
90	59,3	1,64
120	104,5	2,62

дозировки сурьмы до 4 мг/л на 2-й стадии очистки при одновременном дополнительном введении ионов меди до 50 мг/л ухудшает качество раствора — в очищенном растворе наблюдается возрастание количества кадмия до 2,59 мг/л и кобальта до 0,43 мг/л.

В табл. 5 приведены данные по влиянию продолжительности проведения цементации на 1-й стадии на качество полученного раствора. Расход цинковой пыли составлял 2,5 г/л. На первой стадии цементации использовали раствор после выщелачивания продуктов обжига цинковых концентратов без проведения стадии предварительного осаждения меди. Содержание в нем меди составляло 300 мг/л.

Из табл. 5 следует, что минимальное содержание примесей наблюдается через 60 мин протекания 1-й стадии процесса, а при увеличении ее продолжительности возрастает содержание как кадмия, так и кобальта, что указывает на их об-

ратное растворение. Приведенные в табл. 5 данные еще раз свидетельствуют о необходимости предварительной цементации меди в растворе до концентрации 90—110 мг/л.

В табл. 6 показаны сравнительные данные цементационной очистки растворов по известной [1] и разработанной технологиям.

Выводы

1. Предложена новая схема цементационной очистки цинковых растворов, включающая:

— предварительную цементацию примесей цинковой пылью в растворах после стадии выщелачивания продуктов обжига до концентраций в них меди 90—110 мг/л;

— проведение первой стадии цементации от кобальта и никеля и других примесей цинковой пылью крупностью —0,063 мм при температуре 80 °С с добавкой соединений сурьмы;

— осуществление второй стадии цементации цинковой пылью крупностью —0,063 мм от кадмия и других примесей при температуре 80 °С с добавкой соединений меди и сурьмы.

2. Экспериментально доказана необходимость в предварительном осаждении меди из растворов выщелачивательного цеха до 90—110 мг/л перед первой стадией очистки, что значительно улучшает показатели цементационной очистки растворов.

3. Разработанный метод позволяет снизить содержание примесей в исходном растворе до необходимых для электролиза высококачественного цинка SHG пределов. При этом расход цинковой пыли на 1-ю и 2-ю стадии должен снизиться до 35 кг/т цинка.

Таблица 6. Сравнительные данные известной и разработанной технологий

Table 6. Comparative data of the known and developed technologies

№	Известная технология	Разработанная технология
1	Частичная цементационная очистка от меди	Предварительная стадия цементационной очистки от меди до концентрации в растворе 90—110 мг/л
2	Первая стадия цементации — медно-кадмиевая очистка	Первая стадия цементации — очистка от примесей: Co, Ni, Cd, Cu и др.
3	Вторая стадия цементации — очистка от Co, Ni и других цементных примесей	Вторая стадия цементации — глубокая очистка от цементных примесей, оставшихся в фильтрате после 1-й стадии цементации
4	Суммарный расход цинковой пыли крупностью —0,63 мм на 1-ю и 2-ю стадии цементации — 75 кг/т	Суммарный расход цинковой пыли крупностью —0,63 мм на 1-ю и 2-ю стадии цементации — 35 кг/т
5	Содержание в очищенном растворе, мг/л: Co — 0,28; Cd — 0,53; Ni — 0,31; Sb — 0,12; Cu — 0,18	Содержание в очищенном растворе, мг/л: Co — 0,1; Cd — 0,1; Ni — 0,2; Sb — 0,015; Cu — 0,069

Список литературы/References

- Колесников А.В. Исследование и разработка процессов получения высококачественного цинка из сырья с повышенным содержанием кобальта и никеля: Дис. ... докт. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2007.
- Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981. 113 с.
- Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 424 с.
- Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интернет Инжиниринг, 2003. 462 с.
- Агеенко Е.И., Колесников А.В., Павловский Д.А. Исследование кинетики цементации кадмия в присутствии флокулянта. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2023;16(2):287–299. Ageenko E.I., Kolesnikov A.V., Pavlovsky D.A. Study of the kinetics of cadmium cementation in the presence of a flocculant. *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry*. 2023;16(2):287–299. (In Russ.).
- Danuta K. Cementation purification of industrial solutions of zinc sulfate. *Rud Imetalenizetel*. 1979;24(2):65–75.
- Quathers R. The method of purification of the electrolyte in hydrometallurgy of zinc. *Metallurgie*. 1976;16(3):164–166.
- Abrasheva B., Karoleva V. The influence of lead oxide on the deposition of cobalt and nickel from zinc sulfate solutions by zinc dust. Study of the conditions for using oxides of the first stage according to Harris as an activating additive. *Godishn. Institute of Nonferrous Metallurgy*. 1977;15:19–39.
- Алкацев В.М., Алкацева М.И. Влияние ПАА клея на процессы цементации меди, кадмия и кобальта. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1991;(2):119–120. Alkatsev V.M., Alkatseva M.I. The influence of PAA glue on the processes of cementation of copper, cadmium and cobalt. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 1991;(2):119–120. (In Russ.).
- Агеенко Е.И., Колесников А.В., Павловский Д.А. Исследование кинетики цементации кадмия в присутствии ПАВ. *Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия*. 2023;15(2):107–115. Ageenko E.I., Kolesnikov A.V., Pavlovsky D.A. Investigation of cadmium cementation kinetics in the presence of surfactants. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(2):107–115. (In Russ.). <https://doi.org/10.14529/chem230210>
- Колесников А.В. К вопросу очистки растворов от кобальта цинковой пылью. *Цветная металлургия*. 2012;(1):42–47. Kolesnikov A.V. On the issue of cleaning solutions from cobalt with zinc dust. *Non-Ferrous Metallurgy*. 2012;(1):42–47. (In Russ.).
- Поляков М.Л., Полякова Е.М., Полякова О.М. Способ очистки сульфатных цинковых растворов от никеля и кобальта. Авт. св-во 358271 (СССР). 1985.
- Колесников А.В. Восстановление меди металлическим цинком в водных растворах в присутствии высокомолекулярных ПАВ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1):46–55. Kolesnikov A.V. Reduction of copper by metallic zinc in aqueous solutions in the presence of high molecular weight surfactants. *Condensed Matter and Interphases*. 2016;18(1):46–55. (In Russ.).
- Bockman O., Ostvold T. The effect of tartaric acid salts on the cementation of cobalt from a solution of zinc sulfate on a rotating zinc disk. *Hydrometallurgy*. 2000;55(1):107–112. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00079-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00079-1)
- Палант А.А., Брюквин В.А. Очистка гидрометаллургических растворов от органических примесей. *Цветные металлы*. 2001;(1):87–89. Palant A.A., Bryukvin V.A. Purification of hydrometallurgical solutions from organic impurities. *Non-Ferrous Metals*. 2001;(1):87–89 (In Russ.).
- Karavasteva M. The effect of certain surfactants on the cementation of cobalt from zinc sulphate solutions by suspended zinc particles in the presence of copper or antimony. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2001;40(2):179–184. <https://doi.org/10.1179/000844301794388416>
- Karavasteva M. Effect of surfactants on the cementation of nickel with zinc powder from zinc sulfate solutions in the presence of copper. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1999;38(3):207–209. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1999.38.3.207>
- Karavasteva M. The influence of copper on the effect of certain surfactants during the cementation of cadmium by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*. 1998;48(3):361–366. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00009-7)
- Wang T., Lin G., Gu L., Hu T., Xie T., Qu H., Wang S., Zhang L., Cheng S., Liu J. Role of organics on the purification process of zinc sulfate solution and inhibition mechanism. *Materials Research Express*. 2019;6(10):106588. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3dc5>
- Dai J., Wang D., Q. Jiang L., Jin M. Removal of cobalt from zinc sulfate solutions using the addition of antimony trioxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2002;12(6):1172–1175.
- Ragyavan R., Mohanan P.K., Verma S.K. Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low levels of cobalt for the zinc electrowinning process. *Hydrometallurgy*. 1999;51(2):187–206. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00076-0)
- Jiang L., Wang D., Dai J., Jin M., Wei X. Zinc powder consumption decrease in cobalt removal from zinc leaching solution with arsenic oxide. *Nonferrous Metals (China)*. 2003;55(1):90–95.
- Dreher T.M., Nelson A., Demopoulos G.P., Filippou D. The kinetics of cobalt removal by cementation from an industrial zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives. *Hydrometallurgy*. 2001;60(2):105–116. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00152-3](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00152-3)
- Guo Zhang-cheng, Yan Jiang-feng, Yang Xian-wan. Mechanism of Sb₂O₃ in removal of cobalt in zinc sulfate solutions. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2000;10(5):697–700.

25. Liu Z., Tang C., Zhang D., Guo X., Chen H. Study on the purifying processes for zinc leach solutions with antimony trioxides. *Journal of Central South University of Technology (China)*. 2000;31(3):225–227.
26. Boyanov B.S., Konareva V.V., Kolev N.K. Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation. *Hydrometallurgy*. 2004;73(1-2):163–168. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.09.002>
27. Tozawa K., Nishimura T., Akahori M., Malaga M.A. Comparison between purification processes for zinc leach solutions with arsenic and antimony trioxides. *Hydrometallurgy*. 1992;30(1-3):445–461. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90099-L](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90099-L)
28. Bøckman O., Østvold T., Voyiatzis G.A., Papatheodorou G.N. Raman spectroscopy of cemented cobalt on zinc substrates. *Hydrometallurgy*. 2000;55(1):93–105. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00080-8)
29. Багаев А.С. Оптимальное содержание ионов меди и степень извлечения кобальта при цементационной очистке цинковых растворов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1981;(4):57–58.
Bagaev A.S. Optimal content of copper ions and the degree of cobalt extraction during cementation cleaning of zinc solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 1981;(4):57–58. (In Russ.).
30. Колесников А.В., Цыганова И.В. Исследование влияния флокулянтов на кинетические параметры восстановления меди в водном растворе металлическим цинком. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2019;(3):4–11. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-4-11>
Kolesnikov A.V., Tsyganova I.V. Investigation of flocculant influence on the kinetic parameters of copper recovery in aqueous solution with metal zinc. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2019;(3):4–11. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-4-11>
31. Zahmati F., Shayesteh K., Vahidfarid V. Removal of cadmium in process of nickel production out of cold purification waste of zinc factories. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*. 2024;1–10. <https://doi.org/10.1007/s40033-023-00617-0>
32. Abbasi P., Shayesteh K., Vahidfarid V., Jangara H. Removal of cadmium in the cold purification step by semi-batch process. *Chemical Review and Letters*. 2023;6(4):449–460. <https://doi.org/10.22034/crl.2023.408052.1234>
33. Granata G., Tsendorj U., Liu W., Tokoro C. Direct recovery of copper nanoparticles from leach pad drainage by surfactant-assisted cementation with iron powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019;580:123719. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123719>
34. Колесников А.В., Працкова С.Е. Теория и практика очистки растворов цинковой пылью в гидрометаллургии. Экспериментальные и теоретические данные. Рига: Palmarium Academic Publishing, 2017. 130 с.

Информация об авторах

Александр Васильевич Колесников — д.т.н., заведующий кафедрой аналитической и физической химии Челябинского государственного университета (ЧелГУ). <https://orcid.org/0000-0002-9747-1241>
E-mail: avkzinc@csu.ru

Егор Игоревич Агеенко — ст. преподаватель кафедры аналитической и физической химии ЧелГУ. <https://orcid.org/0000-0002-2701-9831>
E-mail: ag-40@mail.ru

Information about the authors

Alexander V. Kolesnikov — Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of analytical and physical chemistry of Chelyabinsk State University. <https://orcid.org/0000-0002-9747-1241>
E-mail: avkzinc@csu.ru

Egor I. Ageenko — Senior Lecturer at the Department of analytical and physical chemistry of Chelyabinsk State University. <https://orcid.org/0000-0002-2701-9831>
E-mail: ag-40@mail.ru

Вклад авторов

А.В. Колесников — формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования.

Е.И. Агеенко — осуществление расчетов, анализ результатов исследования.

Contribution of the authors

A.V. Kolesnikov — development of the main concept, setting the goals and objectives of the study.

E.I. Ageenko — conducting calculations and analyzing the research results.

Статья поступила в редакцию 14.02.2024, доработана 04.07.2024, подписана в печать 08.07.2024

The article was submitted 14.02.2024, revised 04.07.2024, accepted for publication 08.07.2024