

УДК 669.334

DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-12-16

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПЕРЕХОДА ПРИМЕСЕЙ В РАСТВОР ПРИ СЕРНО-КИСЛОТНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО ПРОМПРОДУКТА ДВУХСТАДИЙНОГО ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ЦИНКОВЫХ КЕКОВ

Часть I. Кинетика выщелачивания индивидуальных модельных оксидов

© 2015 г. А.М. Паньшин, О.С. Анисимова, С.В. Мамяченков, Д.А. Рогожников

Уральский федеральный университет (УрФУ)

им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Выщелачиванием индивидуальных модельных оксидов железа, меди и свинца определены кинетические закономерности перехода примесей в раствор при выщелачивании прокаленного вельц-оксида цинкового производства. Выход примесей в раствор при выщелачивании модельных оксидов железа и меди ограничен индукционным периодом развития реакции, который связывают с избирательной адсорбцией протонов на поверхности оксида и отдельных активных центрах с последующей их диффузией в объем оксидной фазы. При степени извлечения $\alpha < 0,5$ собственно химическое взаимодействие является наиболее медленной стадией, реакция протекает в кинетическом режиме.

Ключевые слова: двухстадийное вельцевание, выщелачивание, кинетика, лимитирующая стадия.

By means of leaching individual pattern oxide of iron, copper, and lead were determined kinetics of transfer of residual elements into melt under leaching of calcined Waelz-oxide of zinc production. Output of residual elements under leaching of pattern iron and copper oxides was limited by induction period of reaction propagation, that is connected with selective adsorption of protons on oxide surface, individual active sites with consequent its diffusion in the volume of oxide phase. At degree of extraction $\alpha < 0,5$ inherent chemical interactions is the slowest stage, reaction is occurred in kinetic regime.

Keywords: two-stage leaching, mechanism of dissolution, reaction products, diffusion control.

Введение

Использование технологии вельцевания для увеличения объемов рециклинга вторичных материалов и полупродуктов является перспективным направлением расширения сырьевой базы предприятий по производству цинка. Переработка пылей электродуговых печей вельцеванием обеспечивает комплексное использование сырья за счет разделения основных полезных компонентов пыли (цинка, свинца, железа, олова, меди) и обеспечивает существенный экологический эффект. Однако получаемые вельц-возгоны отличаются высоким содержанием галогенидов, что не позволяет использовать их в основном цикле цинкового производства [1].

Отдельная высокотемпературная прокалка хлор-содержащих возгонов (по существу — вторая стадия вельцевания) позволяет удалить из вельц-оксида до 70—90 % хлора и фтора, окислить сульфидную серу, органические продукты пиролиза кокса, ионы железа (II) до (III), металлические цинк и кадмий (увеличив тем самым их растворимость), мышьяк и сурьму до малорастворимых пентаоксидов, а также увеличить насыпную массу вельц-оксида с 0,97 до 1,5—1,7 кг/дм³.

Целью данной работы являлось определение кинетических параметров перехода в раствор примесей железа, меди, свинца, кальция при выщелачивании индивидуальных модельных оксидов.

Паньшин А.М. — докт. техн. наук, техн. директор УГМК-Холдинг (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, ул. Ленина, 1).

Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: svmatyachenkov@yandex.ru.

Анисимова О.С. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: osanis@mail.ru.

Рогожников Д.А. — канд. техн. наук, ст. преподаватель той же кафедры.

Экспериментальная часть

Основным объектом исследования кинетики выщелачивания промпродуктов цинкового производства являлся прокаленный вельц-оксид, полученный от вельцевания пыли электродуговых печей [1]. Его элементный состав представлен ниже, мас. %:

| | |
|------------------------|-------|
| Zn | 56,25 |
| Pb..... | 2,96 |
| Fe..... | 4,06 |
| Cu | 3,21 |
| Ca | 6,02 |
| Mg | 0,64 |
| SiO ₂ | 2,14 |

Фазовым анализом определено присутствие ZnO, PbO, Fe₂O₃, CuO, CuFeS₂ и CaS. Концентрация диоксида кремния, не превышающая 2 %, не позволяет обнаружить его данным методом. Такой сложный фазовый состав промпродукта требует предварительного изучения процесса выщелачивания его индивидуальных составляющих [2].

Кинетика растворения оксида цинка подробно изучена и описана в работе [3], где установлено, что механизм процесса зависит от величины pH, природы кислоты и состояния поверхности оксида цинка. Согласно данным [4] растворение ZnO протекает во внешнедиффузионной области: если концентрация [H₂SO₄] < 30 г/дм³, то скорость процесса лимитируется диффузией кислоты к поверхности твердой фазы, а при [H₂SO₄] = 30÷200 г/дм³ лимитирующей стадией является диффузия продуктов реакции.

Растворение PbO и CaS в серной кислоте сопровождается образованием малорастворимых сульфатов PbSO₄ и CaSO₄, поэтому ионы кальция и свинца в растворе могут присутствовать в пределах растворимости их сульфатов (5,0·10⁻³ и 1,3·10⁻⁴ моль/дм³ соответственно). Образование новой твердой фазы на поверхности частиц растворяющегося вельц-оксида позволяет предположить внутридиффузионный контроль этой стадии. В ходе расчета критериев Пиллинга—Бедвордса для сульфатов кальция и свинца получены значения $K_{П-Б}$ = 0,033 и 2,09 соответственно.

Следовательно, сульфат кальция не образует на поверхности частиц вельц-оксида плотную пленку, и можно предположить переход CaSO₄ в раствор в виде новой мелкодисперсной твердой фазы, не провоцирующей внутреннюю диффузию.

Другая картина наблюдается в случае сульфата свинца, величина $K_{П-Б}$ которого указывает на явное формирование плотной пленки PbSO₄ на частицах вельц-оксида, а следовательно, торможение выщелачивания по внутридиффузионному механизму.

Растворение оксидов железа изучали на смеси модельных реактивных оксидов Fe₂O₃ и FeO марки ХЧ в мольном соотношении 1 : 1, измельченных до крупности 80—100 мкм. Добавка оксида железа (II) обусловлена тем, что в реальных системах в растворе присутствуют ионы Fe(II) из ферритов, создающие окислительно-восстановительное равновесие. Концентрацию серной кислоты варьировали в пределах 0,5—1,0 М/дм³ (49—98 г/дм³). Выщелачивание проводили в термостатированном сосуде (t = 60 °С) при активаторном перемешивании. Отбор проб осуществляли через каждые 30 мин в течение 3 ч. Концентрации ионов Fe(II), Fe(III) и Fe_{общ} определяли трилонометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

Результаты выщелачивания оксидов железа приведены на рис. 1 в виде зависимостей извлечения $\alpha_{Fe(II)}$ и α_{Σ} от продолжительности процесса τ . Изменение скорости растворения $d\alpha/d\tau$ во времени оценивали графическим дифференцированием.

Величину α рассчитывали как долю растворенного оксида в момент времени τ по формуле

$$\alpha = C_{\tau}/C_{\infty},$$

где C_{τ} — текущая концентрация ионов железа в растворе, C_{∞} — максимальная концентрация ионов железа в навеске.

Полученные кривые α — τ (см. рис. 1) имеют S-образный вид, характерный для процессов, медленно протекающих в первоначальный (индукционный) период, затем проходящих через максимум и стабилизирующихся при достижении предельного извлечения. Такой вид зависимости (сигмоидальная форма) доли растворенного вещества от времени типичен для реакций, протекающих по топахимическому механизму [3]. При $\alpha < 0,5$ собственно химическое взаимодействие является наиболее медленной стадией, процесс происходит в кинетическом режиме.

Из экспериментальных данных $d\alpha/d\tau$ — τ (см. рис. 1) видно, что скорость растворения смеси оксидов повышается по мере увеличения в растворе содержания ионов Fe²⁺: их максимумы соответствуют друг другу. Отсюда следует, что S-образный характер растворения связан с автокаталитическим эффектом ионов железа (II) [5].

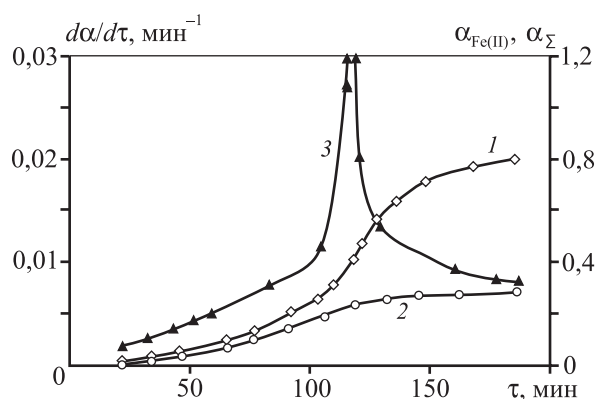


Рис. 1. Зависимость доли растворенных в 1,0 М H_2SO_4 оксидов железа (1), выхода ионов Fe(II) (2) и скорости растворения (3) от продолжительности выщелачивания

Прохождение зависимости скорости растворения через максимум обусловлено уменьшением поверхности взаимодействия за счет сокращения объема растворяющихся частиц. В этом случае кинетические параметры процесса можно рассчитать по приближенной модели «сжимающейся сферы». Зависимость доли растворенного оксида от времени находят следующим образом. Если R_0 — радиус исходной частицы, $4/3\pi R_0^3$ — ее первоначальный объем, то к моменту времени τ ее радиус будет определяться как $(R_0 - x)$, а объем — как $4/3\pi(R_0 - x)^3$.

Доля растворенного оксида в этот момент будет равна

$$\alpha = 4/3\pi R_0^3 - 4/3\pi(R_0 - x)^3 = 1 - (1 - x/R_0)^3. \quad (1)$$

Если допустить, что уменьшение объема происходит с постоянной скоростью, то

$$x = K_f \tau,$$

где K_f — константа скорости растворения оксида.

Тогда

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_f(\tau / R_0). \quad (2)$$

Фактическая зависимость функции $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от времени (рис. 2) отвечает соотношению (2) только при $\alpha > 0,4$. Это запаздывание подтверждает представление о начальном растворении в отдельных активных центрах, что и обуславливает индукционный период. И лишь к моменту времени τ_i фронт растворения распространяется на всю поверхность растворяющихся частиц [6].

Основные кинетические параметры ($\tau_{0,5}$ — период полупревращения, т.е. время, в течение которого исходная масса вещества уменьшается вдвое ($\alpha =$

$= 0,5$); τ_i — индукционный период, K_f — константа скорости растворения), рассчитанные по уравнению (2), представлены в табл. 1. Из ее данных видно, что с увеличением концентрации кислоты уменьшается индукционный период и возрастает скорость растворения обоих оксидов.

Величина формального порядка реакции при растворении оксидных фаз железа в серной кислоте, по данным разных авторов [6–8], составляет 0,5–0,6 по ионам водорода при отсутствии в системе гидратообразования, окисления—восстановления и комплексообразования.

Полученные зависимости извлечения от времени в системе $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ (см. рис. 1, кр. 1 и 2) линеаризируются в координатах $\lg C\text{—}\tau$, что соответствует первому порядку реакции и обусловлено, вероятно, окислительно-восстановительным равновесием $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Экспериментальная зависимость скорости выщелачивания от концентрации кислоты и активностей ионов Fe(II) и Fe(III) проходит через максимум, что свидетельствует о наличии лимитирующей стадии в кинетической области превращения, т.е. контроль по реакции на поверхности раздела

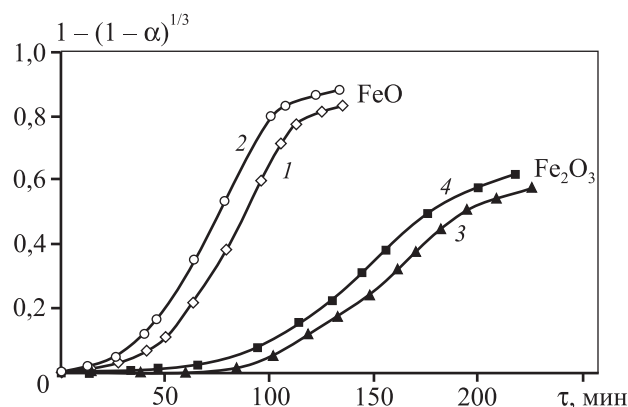


Рис. 2. Скорость убыли объема частиц при растворении оксидов железа в серной кислоте с концентрацией 0,5 М (1 и 3) и 1,0 М (2 и 4)

Таблица 1

Основные кинетические параметры растворения смеси оксидов железа в серной кислоте при $t = 60^\circ\text{C}$

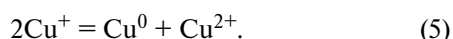
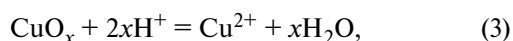
| Оксид | $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, М/дм ³ | $\tau_i \pm 3$, мин | $\tau_{0,5} \pm 2$, мин | $K_f \cdot 10^6$, см/мин |
|--------------------------------|--|-------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| FeO | 0,5 | 32,5 | 87,3 | 9,76 |
| FeO | 1,0 | 28,3 | 74,8 | 12,25 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,5 | 93,4 | 205,5 | 4,12 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,0 | 88,7 | 181,2 | 6,23 |

оксид—электролит [9]. Это явление объясняют согласно гипотезе, что кинетика процесса лимитируется переходом протонов из раствора в оксид. Возможность такого электронно-протонного механизма подтверждают исследования электрохимических закономерностей на границе раздела фаз оксид—электролит [4, 10].

При растворении оксида меди в серной кислоте реакция также развивается по топахимическому механизму с образованием в качестве промежуточного продукта нестехиометрического оксида CuO_x , где $x < 2$, и формальный порядок реакции равен $1,0 \pm 0,1$ [11].

В результате разложения неустойчивого промежуточного оксида CuO_x в растворе появляются ионы Cu(I) и Cu(II) , а также металлическая медь, присутствие которой подтверждено рентгенофазовым анализом [2].

Вероятная схема превращений нестехиометрического оксида в серной кислоте приведена в [11] и выглядит следующим образом:



Для определения кинетических закономерностей извлечения примеси ионов меди в цинковый электролит при выщелачивании прокатанного вельцооксида проводили исследование выщелачивания модельного оксида CuO в виде однородной фракции порошка (квалификации ХЧ) с размером частиц $R_0 = 80 \div 100$ мкм в серной кислоте с концентрацией $0,5\text{--}1,0$ М/дм³ при $t = 60 \pm 0,5$ °С. Для исключения формирования металлической фазы элементной меди в качестве окислителя вводили ионы Fe(III) в количестве $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и проводили продувку кислородом воздуха. Перемешивание осуществляли в режиме, при котором частицы оксида меди постоянно находились во взвешенном состоянии.

Кинетику взаимодействия CuO с H_2SO_4 исследовали путем отбора проб фильтрата. Соотношение оксид : электролит задавалось по основной стехиометрической реакции



Концентрацию ионов меди (II) определяли трилонометрическим титрованием. Долю растворенного вещества вычисляли из соотношения

$$\alpha = M_{\text{Cu}}^{2+} / M_{\infty}, \quad (7)$$

где M_{Cu}^{2+} — масса иона меди в растворе в текущий момент времени, M_{∞} — масса меди в исходном оксиде для данного опыта.

В продуктах визуально была обнаружена мелкодисперсная металлическая медь, в связи с чем нерастворившуюся часть оксида отфильтровывали и анализировали рентгенографически.

Для оценки основных кинетических параметров строили кривые $\alpha\text{--}\tau$, графическим дифференцированием которых были получены зависимости $d\alpha/d\tau\text{--}\tau$ (рис. 3).

Положение максимума скорости растворения в зависимости от глубины превращения (α_{max}) определяли графически. Вычисление порядка реакции проводили по периоду полупревращения ($\tau_{0,5}$).

Константы скорости реакции растворения оксида меди при различных условиях находили как тангенс угла наклона кривой убыли исходного оксида в полулогарифмических координатах. Полученные данные представлены в табл. 2.

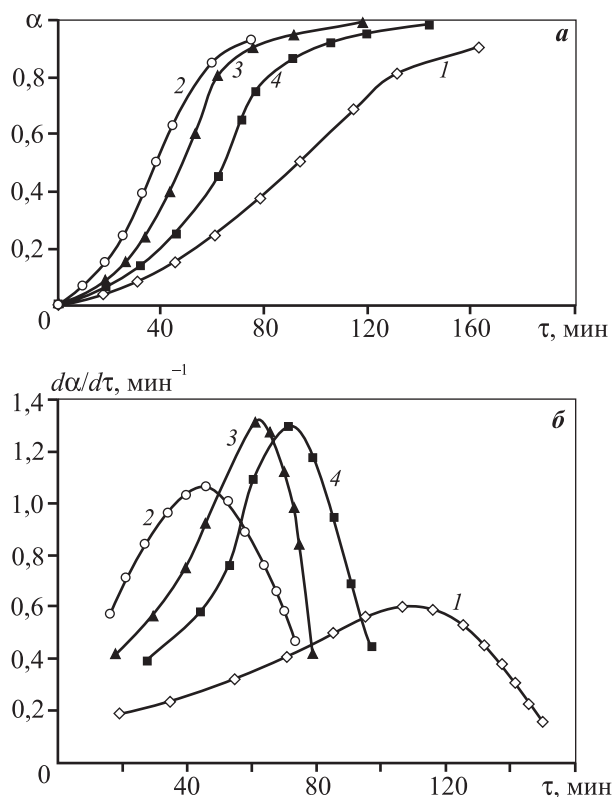


Рис. 3. Зависимость доли растворенного оксида меди (а) и скорости его растворения (б) от времени

1 — 0,5 М H_2SO_4 , 2 — 1 М H_2SO_4 , 3 — 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$, 4 — 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{3+}$

Таблица 2

Кинетические параметры растворения оксида меди в серной кислоте

| $[H_2SO_4]$, М/дм ³ | $\tau_{0,5} \pm 2$, мин | α_{\max} | $K_f \cdot 10^3$, мин ⁻¹ |
|---------------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| 0,5 | 89,6 | 0,71 | 19,8 |
| 1,0 | 40,8 | 0,60 | 26,7 |
| 1,0 + O ₂ | 52,5 | 0,64 | 24,3 |
| 1,0 + Fe ³⁺ | 59,0 | 0,65 | 24,2 |

Зависимость α — τ имеет сигмовидную форму (см. рис. 3, а), причем начальные участки кинетических кривых (для $\alpha < 0,5$) подчиняются экспоненциальному закону $e^{-K\tau^n}$, где $n = 10 \div 12$ — формальный порядок реакции [10]. Это свидетельствует о протекании процесса по разветвленному цепному механизму, когда при адсорбции протонов на поверхности оксида с последующей диффузией их в объем оксидной фазы происходит инициация активных центров не только на поверхности раздела фаз оксид—электролит, но и перед фронтом реакции — в объеме оксида. Эти представления не противостоят полученным экспериментальным данным.

Сдвиг максимума скорости реакции ($d\alpha/d\tau$) в зависимости от глубины ее превращения (α) свидетельствует о наличии на поверхности растворяющегося оксида промежуточного продукта — высшего нестехиометрического оксида CuO_x , скорость образования и распада которого лимитирует скорость всего процесса растворения [10—13].

Поскольку формирование CuO_x обусловлено выходом из оксида ионов меди (II), то введение в раствор окислителей (O₂, Fe³⁺), снижающих концентрацию Cu^+ , приводит к увеличению скорости растворения и подавляет формирование фазы мелкодисперсной металлической меди по реакции диспропорционирования (см. рис. 3, б).

Присутствие ионов железа в реальных растворах выщелачивания прокаленного вельц-оксида обуславливает переход примеси ионов меди в раствор без побочных промежуточных продуктов и тем самым обеспечивает автокаталитический эффект (увеличение скорости выщелачивания примеси).

Выводы

1. Выход примесей в раствор при выщелачивании модельных оксидов железа и меди ограничен индукционным периодом развития реакции,

который связывают с избирательной адсорбцией протонов на поверхности оксида и отдельных активных центрах с последующей диффузией их в объем оксидной фазы. При $\alpha < 0,5$ собственно химическое взаимодействие является наиболее медленной стадией, реакция протекает в кинетическом режиме.

2. Растворение соединений свинца и кальция в серной кислоте сопровождается образованием малорастворимых сульфатов $PbSO_4$ и $CaSO_4$, поэтому ионы кальция и свинца в растворе могут присутствовать в пределах растворимости их сульфатов ($5,0 \cdot 10^{-3}$ и $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ соответственно). Образование новой твердой фазы на поверхности частиц растворяющегося вельц-оксида позволяет предположить внутридиффузионный контроль этой стадии. При этом сопоставление величин критерия Пиллинг—Бедвордса для сульфатов кальция и свинца показало, что первый формируется в виде новой тонкодисперсной фазы в объеме раствора, тогда как свинцовые соединения создают плотную пленку на поверхности растворяющегося вельц-оксида.

Литература

1. Панышин А.М., Козлов П.А., Леонтьев Л.И. и др. // Экология и пром-сть России. 2012. № 11. С. 4—6.
2. Панышин А.М., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. // Цв. металлы. 2013. № 8. С. 51—55.
3. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974.
4. Каковский И.А., Поташиников Ю.М. Кинетика процессов растворения. М.: Metallurgia, 1975.
5. Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 11. С. 1790.
6. Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Журн. прикл. химии. 1979. № 3. С. 508.
7. Azuma R., Kamitani H. // Trans. Metall. Soc. AIAE. 1964. Vol. 230. P. 853.
8. Горичев И.Г., Киприянов Н.А., Горшенева В.Ф. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, № 3. С. 611.
9. Delmon B. Introduction a la cinetique Heterogene. Paris.: Technip, 1969.
10. Луковцев П.Д. // Электрохимия. 1968. № 4. С. 379.
11. Шевелев Н.П., Горичев И.Г., Ключников Н.Г. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48, № 9. С. 2370.
12. Горичев И.Г., Малов Л.В., Шевелев Н.П. // Журн. физ. химии. 1979. № 8. С. 1925.
13. Шевелев Н.П., Горичев И.Г., Ключников Н.Г. // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19, № 6. С. 1709.