

Таблица 3
Влияние насыпной плотности глинозема на скорость его растворения

№ образца	$d\rho$, г/см ³	dV_p , г/с	$dV_p/d\rho$
113	0,3342	0,162	0,48474
121	0,3183	0,146	0,458687
123	0,3073	0,133	0,432802
128	0,3882	0,201	0,517774
129	0,3622	0,187	0,516289
131	0,362	0,175	0,483425
133	0,213	0,083	0,389671

Таким образом, изменение насыпной плотности глинозема на 1 г/см³ вызывает увеличение его скорости растворения на 0,47 см³/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Насыпная плотность глинозема является одним из немногих свойств сырья, которое необходимо

контролировать, управляя при этом процессом подачи глинозема в расплав: изменяя частоту и массу дозировки. С целью повышения скорости растворения глинозема можно проводить предварительное уплотнение сырья в бункерах АПГ.

Таким образом, изучение влияния свойств глиноземов различных поставщиков является необходимым условием для разработки новой технологии интеллектуального питания, что позволит повысить показатели процесса за счет более эффективного растворения глинозема. Данная технология актуальна для электролизеров большой мощности (>250÷300 кА), а также при использовании низкотемпературных электролитов (850—900 °С).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бузунов В.Ю., Печерская Т.Д., Таянчин А.С. // Сб. докл. 1-го Междунар. конгр. «Цветные металлы Сибири-2009» (Красноярск, сент. 2009 г.). Красноярск: ООО «Версо», 2009. С. 248.
2. Oye H.A. // Light Metals. 2000. P. 3.
3. Keller R. // Light Metals. 2005. P. 147.

УДК 669.536

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКОВЫХ КЕКОВ

© 2014 г. В.М. Алкацева

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (СКГМИ)
(государственный технологический университет), г. Владикавказ

Статья поступила в редакцию 02.10.12 г., доработана 15.10.12 г., подписана в печать 25.10.12 г.

На основании исследований по переработке цинковых кеков методом сульфатизации олеумом с последующим выщелачиванием сульфатного спека раствором серной кислоты, а также анализа литературных источников по выщелачиванию сульфата свинца из промпродуктов предложена технологическая схема переработки цинковых кеков.

Ключевые слова: технологическая схема, цинковый кек, сульфатизация, сульфатный спек, выщелачивание, хлорид натрия, известь.

On the ground of investigations on zinc cakes treatment using method of sulphatization by oleum with subsequent leaching of sulfated cake by sulfuric acid solution, as well as analysis of literary sources on leaching of lead sulphate from middling products was offered process flow diagram of zinc cakes treatment.

Keywords: process flow diagram, zinc cakes, sulphatization, sulphate cake, leaching, sodium chloride, lime.

Алкацева В.М. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов СКГМИ (ГТУ)
(362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44). Тел.: (8672) 40-73-29. E-mail: Alviking@mail.ru.

В ранее опубликованных работах [1, 2] приводятся оптимальные условия сульфатизации цинковых кеков и выщелачивания сульфатного спека, а также показано, что благородные металлы концентрируются в свинецсодержащем силикатном продукте.

Цинковый кек ОАО «Электроцинк» (г. Владикавказ) имел состав, %: 22,06 Zn; 1,32 Pb; 1,76 Cu; 27,35 Fe; 3,10 Mn; 0,12 Cd; 0,01 Co; следы Sb; 6,56 S_{общ}; 4,88 SO₄; 5,08 SiO₂; 1,33 CaO; 0,70 MgO; 1,32 Al₂O₃; 3,2 г/т Au; 261,9 г/т Ag; 24,38 прочие.

Оптимальные условия:

— сульфатизации цинкового кека: объем олеума 125 мл на 100 г цинкового кека, температура высокотемпературной стадии 250 °С, продолжительность 4 ч;

— выщелачивания сульфатного спека: концентрация H₂SO₄ в выщелачивающем и промывном растворах 8,33 г/дм³, продолжительность выщелачивания 2 ч, температура 75 °С.

В оптимальных условиях извлечение в раствор составило, %: цинка — 94,90, меди — 97,15, железа — 97,89, выход остатка выщелачивания от массы сульфатного спека — 6,119 %, суммарное содержание в нем серебра и золота — 1780,0 г/т. Для сравнения: среднее содержание серебра в рудах месторождения Гольцовое в Магаданской области — 1213,1 г/т, а в рудах богатейшего мексиканского месторождения Проаньо — 789 г/т. Таким образом, остаток выщелачивания сульфатного спека является богатым сырьем благородных металлов.

С учетом того, что в цинковые кеки переходит 10—25 % цинка от содержащегося в концентрате, сульфатизация кеков олеумом с последующим выщелачиванием сульфатного спека позволит повысить извлечение цинка в раствор (без учета потерь с остатком выщелачивания и ярозитом из-за недоотмывки) до 95,41—96,18 %.

В остаток от выщелачивания сульфатного спека переходят SiO₂, PbSO₄, CaSO₄ (CaSO₄·2H₂O теряет 1,5 моль H₂O при $t = 128$ °С, а полностью обезвоживается при $t = 163$ °С [3]), однако при обычной температуре полуводный сульфат кальция снова поглощает воду с переходом в двухводный), недоотмытые сульфаты марганца, меди, железа, цинка и серная кислота. Будем считать, что в составе сульфатного спека CaO находится в виде CaSO₄·2H₂O.

Из 100 г цинкового кека в нерастворимый остаток перейдут, г: 1,32 Pb (1,932 PbSO₄), 5,08 SiO₂, 1,33 CaO (4,082 CaSO₄·2H₂O).

Однако с учетом некоторой растворимости сульфатов свинца и кальция их массы в остатке выщелачивания будут другими. Растворимость безводного CaSO₄·2H₂O составляет [4]: при 70 °С — 0,1974 г/100 г воды, а при 80 °С — 0,1966 г/100 г воды; т.е. при температуре 75 °С, при которой проводили выщелачивание сульфатного спека, растворимость в среднем была 0,1970 г/100 г воды. Поскольку на выщелачивание 50 г спека использовали 100 мл подкисленного H₂SO₄ раствора (~100 г), а выход спека из цинкового кека по 18 параллельным экспериментам получен 192 %, то масса спека из 100 г цинкового кека составляет 192 г, на которые расходуется подкисленного раствора $192 \cdot 100 / 50 = 384$ мл (~384 г). Объем раствора на промывку остатка был таким же, как на выщелачивание спека, т.е. 384 мл. При выщелачивании и промывке в раствор перейдет, вследствие растворимости, $384 \cdot 0,1970 / 100 = 1,513$ г CaSO₄, или 1,913 г CaSO₄·2H₂O; тогда в остаток выщелачивания перейдет $4,082 - 1,913 = 2,169$ г CaSO₄·2H₂O. Растворимость PbSO₄ [4] при $t = 40$ °С (для более высоких температур нет данных) составляет $5,6 \cdot 10^{-3}$ г/100 г воды, т.е. в нашем случае потери PbSO₄ при выщелачивании спека и промывке кека будут $384 \cdot 2,5,6 \cdot 10^{-3} / 100 = 0,043$ г. Тогда в остаток выщелачивания перейдет $1,932 - 0,043 = 1,889$ г PbSO₄.

При выщелачивании спека сульфат трехвалентного железа частично подвергается гидролизу (как сказано выше, извлечение железа в раствор составляет 97,89 %). По пересчету масса железа в составе гидроксида — 0,577 г, а масса Fe(OH)₃ — 1,104 г.

По сумме этих компонентов масса нерастворимого остатка составит: PbSO₄ + SiO₂ + Fe(OH)₃ + CaSO₄·2H₂O = 1,889 + 5,080 + 1,104 + 2,169 = 10,242 г. Масса остатка по пересчету с массы цинкового кека в оптимальных условиях равна $192 \cdot 6,119 / 100 = 11,748$ г.

Разница составляет $11,748 - 10,242 = 1,506$ г, куда входят, возможно, неразложившиеся сульфид и силикат цинка, недоотмытые сульфаты и серная кислота.

По данным [5], за 3 ч выщелачивания искусственно приготовленного ортосиликата цинка при $t = 80$ °С, Ж : Т = 30 : 1 и исходной концентрации серной кислоты 60 г/л цинк переходит в раствор на 93,6—96,7 % в зависимости от крупности материала. Если учесть, что в нашем случае осуществляется высокотемпературная сульфатизация олеумом с последующим выщелачиванием сульфатного спека раствором серной кислоты (8,33 г/дм³), а по данным

рентгенофазового анализа лишь ~3 % цинка находится в цинковом кеке в составе силиката, то потерями цинка в виде этого соединения можно пренебречь.

Содержание компонентов в остатке выщелачивания сульфатного спека, найденное расчетным путем, приводится ниже, %:

SiO ₂	43,24
PbSO ₄	16,08
Fe(OH) ₃	9,40
CaSO ₄ ·2H ₂ O.....	18,46
Ag, г/т.....	2229,3
Au, г/т.....	27,2

Продуктами сульфатизации цинкового кека и выщелачивания сульфатного спека являются сульфатный раствор и свинецсодержащий кек. В сульфатный раствор извлекаются цинк, железо, медь и растворимые сульфаты других металлов.

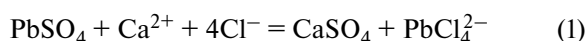
Сульфатные растворы (объединенные фильтраты с промводами) из-за высокого содержания железа не могут быть возвращены в гидрометаллургический цикл цинкового производства (на нейтральное выщелачивание) ввиду опасности систематического накопления железа в кеках кислой ветви выщелачивания. Поэтому их целесообразно подвергать конверсии в нерастворимый ярозит железа по известной технологии. Ярозитный осадок после обезвоживания содержит более 30 % железа и может быть переработан на заводах черной металлургии. Растворы сульфата цинка, не содержащие железа, загрязненные небольшим количеством примеси меди, возвращаются в основной цикл гидрометаллургического производства цинка.

Свинецсодержащий кек может быть переработан в свинцовом производстве либо направлен на выщелачивание сульфата свинца с целью получения обогащенного благородными металлами продукта.

Сульфат свинца обладает особенностью растворяться в водных растворах хлорида натрия, гидроксида натрия, хлорида кальция, ацетата натрия, натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилона Б), а также в растворах алкиламинов [6—8]. Известны селективные методы извлечения свинца из промпродуктов, основанные на выщелачивании в органических реагентах [9, 10], щелочах [11, 12], насыщенном растворе NaCl [13—15]. Можно также перевести сульфат свинца в карбонат репульпацией в растворе соды, а затем выщелочить его слабым

раствором азотной либо уксусной кислоты. Наименьшего числа технологических операций требуют методы выщелачивания свинца в подкисленном растворе хлорида, ацетата или гидроксида натрия и трилона Б.

По данным исследований института «Гипроникель» (г. Санкт-Петербург) и комбината «Североникель» (г. Мончегорск) [12], применение растворов NaCl и CaCl₂ обеспечивает хорошие устойчивые результаты. Использование CaCl₂ предпочтительно ввиду его высокой растворимости и выведения в процессе выщелачивания сульфат-иона в виде гипса, что способствует сдвигу равновесия реакции

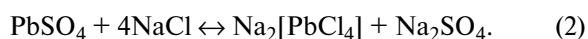


вправо.

В оптимальных условиях (Ж : Т = 3; t = 90 °С; рН_{исх} = 2,2; рН_{кон} = 3,0; концентрация хлор-иона 200—230 г/л) основная масса свинца извлекается в раствор за 10—15 мин, после чего скорость процесса резко падает, тогда как серебро начинает переходить в раствор только при продолжительности выщелачивания более 1,5 ч.

Для переработки свинецсодержащих кеков от выщелачивания сульфатного спека наиболее приемлем способ выщелачивания его раствором хлорида натрия.

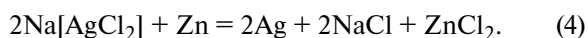
В растворе хлорида натрия образуется растворимый хлорокомплекс свинца:



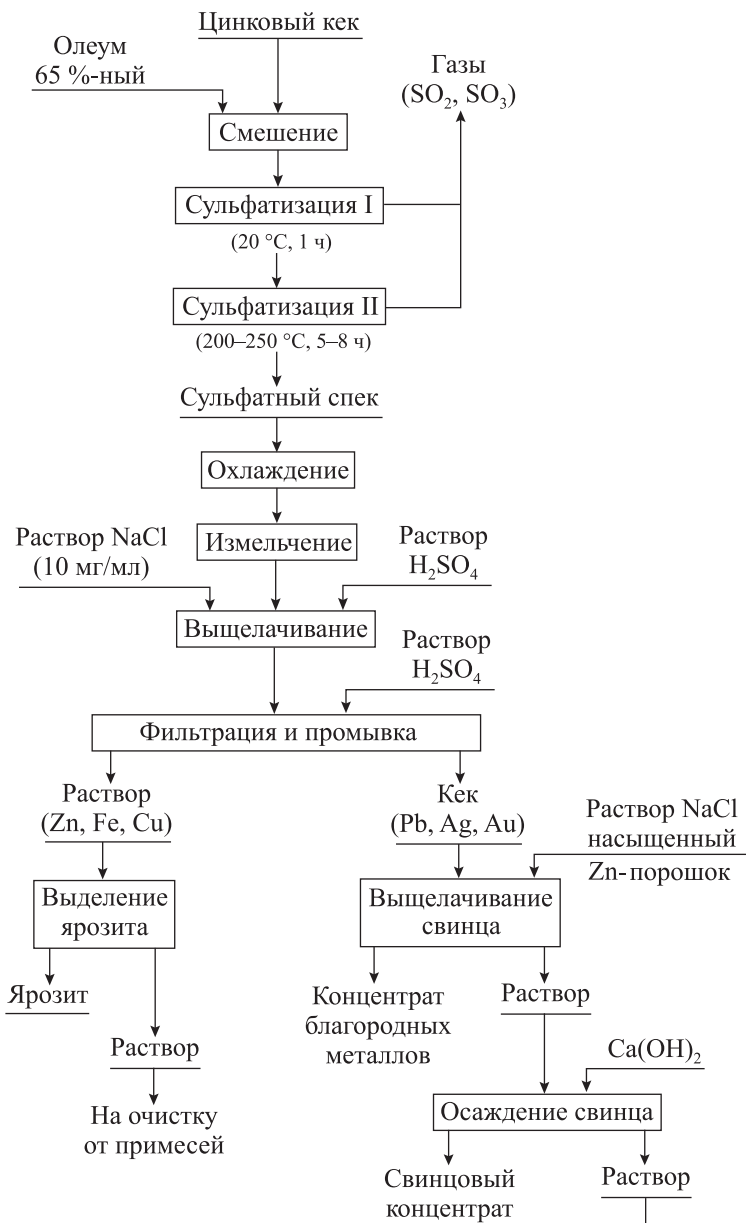
Для предотвращения перехода в раствор благородных металлов по реакции



в пульпу необходимо добавлять восстановитель, например цинковый порошок:



Традиционным способом выделения свинца из концентрированных солевых растворов является осаждение его в форме гидроксида щелочью. Со свинцом соосаждаются также в виде гидроксидов присутствующие в растворе цветные металлы (Zn, Fe, Cu и др.). Для отделения свинца от других металлов наиболее эффективна обработка осадка гидроксидов серной кислотой с переводом свинца в труднорастворимый сульфат, а примесей металлов — в раствор. В работе [16] представлены данные по соосаждению таких элементов, как Pt, Ir, Ag, в сульфат

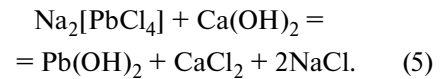


Принципиальная технологическая схема переработки цинковых кеков

свинца. Установлено, что степень перехода Pt, Ir, Ag в сульфат свинца, а также их содержание в сульфате практически линейно возрастают с увеличением их концентрации в растворе. При этом степень перехода серебра в осадок PbSO₄ аномально высока (>70 %) даже при минимальной концентрации его в растворе, что обусловлено значительным вкладом изоморфных форм соосаждения.

С целью исключения потерь благородных металлов при осаждении из раствора сульфата свинца целесообразно для осаждения свинца использовать

гашеную известь, при этом происходит регенерация реагента:



По данным исследований института «Гипроникель» и комбината «Североникель» [12], степень осаждения свинца из раствора по реакции (5) составляет 85–90 %.

Полученный раствор может быть использован в обороте для выщелачивания свинца из свинецсодержащего кека.

Предлагаемая технологическая схема переработки цинкового кека приводится на рисунке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследований по переработке цинковых кеков методом сульфатизации олеумом с последующим выщелачиванием сульфатного спека раствором серной кислоты, а также анализа литературных источников по выщелачиванию сульфата свинца из промпродуктов предложена безотходная технологическая схема переработки цинковых кеков.

Схема включает следующие технологические операции: двухстадийную сульфатизацию цинкового кека, выщелачивание сульфатного спека с получением свинецсодержащего кека и загрязненного железом и другими примесями цинк-содержащего сульфатного раствора с переработкой последних. Из загрязненного железом раствора выделяют ярозит (сырье для черной металлургии), а обезжелезненный раствор направляют на очистку от примесей в основную схему цинкового производства.

Из свинецсодержащего кека, обогащенного благородными металлами, сульфат свинца выщелачивают раствором хлорида натрия в присутствии цинкового порошка (для предотвращения перехода части благородных металлов в раствор) с получением концентрата благородных металлов. Из раствора свинец осаждают известью с получением свинцового концентрата и раствора, используемого в обороте для выщелачивания свинца из свинецсодержащего кека.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кокоева Н.Б., Свистунов Н.В., Алкацева В.М.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 1. С. 14.
2. *Кокоева Н.Б., Алкацева В.М.* // Там же. 2009. № 1. С. 43.
3. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1983.
4. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971.
5. *Лоскутов Ф.М., Подольская Р.Я.* // Цв. металлы. 1949. № 2. С. 40.
6. *Лоскутов Ф.М.* Металлургия свинца. М.: Металлургия, 1965.
7. *Forward F.A., Velman H.J.* // Metals. 1959. Vol. 11, № 12. P. 836.
8. *Полянский Н.Г.* Аналитическая химия элементов. Свинец. М.: Наука, 1986.
9. *Карелов С.В., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Сергеев В.А.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 2. С. 20.
10. *Черняк А.С.* Процессы растворения: выщелачивание, экстракция. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1998.
11. Пат. 2131473 (РФ). Способ кондиционирования свинецсодержащего материала перед плавкой / Т.М. Хафизов, А.В. Волынчук, К.А. Плеханов и др. 1999.
12. *Глазунова Г.В., Позднякова Н.Н., Грейвер Т.Н.* и др. // Цв. металлы. 2004. № 12. С. 102.
13. *Ермаков М.Н., Ловчиков В.С.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1970. № 4. С. 161.
14. *Ситтиг М.* Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. М.: Металлургия, 1985.
15. *Тер-Оганесянц А.К., Грабчак Э.Ф., Анисимова Н.Н.* и др. // Цв. металлы. 2006. № 11. С. 27.
16. *Миронкина Н.В., Рюмин А.И., Соркинова Г.А.* // Там же. 2009. № 7. С. 48.

УДК 669.2.02.09; 66.062.3

КОМПЛЕКСНАЯ ФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КИАНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

© 2014 г. **В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко, Т.Ю. Еранская**

Институт геологии и природопользования (ИГиП) ДВО РАН, г. Благовещенск

Статья поступила в редакцию 15.11.12 г., доработана 18.01.13 г., подписана в печать 24.01.13 г.

Теоретически и экспериментально изучены физико-химические процессы фторидной переработки кианитовых концентратов под действием дополнительных реагентов в интервалах температур 20–550 °С и времени выдержки 0,12–4,5 ч. Выявлены оптимальные условия спекания исходного сырья с гидродифторидом аммония, сублимации гексафторосиликата аммония, образования фторида алюминия, глинозема и синтеза наночастиц аморфного кремнезема. Определены термодинамические и кинетические параметры прохождения химических реакций. В результате проведенных исследований разработан фторидный способ получения глинозема из кианитовых концентратов с комплексным извлечением других полезных компонентов.

Ключевые слова: кианитовые концентраты, комплексная переработка, гидродифторид аммония, глинозем, фторид алюминия, полезные компоненты, фторидный способ.

Римкевич В.С. – канд. геол.-минер. наук, ст. науч. сотр., зав. лабораторией наукоемких технологий переработки минерального сырья ИГиП ДВО РАН (675000, Амурская обл., г. Благовещенск, пер. Релочный, 1). Тел.: (4162) 52-23-36. Факс: (4162) 22-53-25. E-mail: vrimk@yandex.ru.

Пушкин А.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. ИГиП ДВО РАН. Тел.: (4162) 33-35-94. E-mail: pushkin@ascnet.ru.

Гиренко И.В. – вед. технолог ИГиП ДВО РАН. Тел.: (4162) 33-54-30. E-mail: girenko@inbox.ru.

Еранская Т.Ю. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИГиП ДВО РАН. Тел.: (4162) 33-35-94. E-mail: taerta@mail.ru.