

УДК 669.334

DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-17-20

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

Часть II. Закономерности серно-кислотного выщелачивания промышленных образцов прокаленного вельц-оксида цинкового производства

© 2015 г. **А.М. Паньшин, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова, Н.А. Куленова**

Уральский федеральный университет (УрФУ)

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

Восточно-Казахстанский государственный технический университет (ВКГТУ)

им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

Определены кинетические закономерности процесса выщелачивания реального промышленного образца прокаленного вельц-оксида цинкового производства. Установлен механизм основной реакции. В процессе растворения частиц твердой фазы можно условно дифференцировать две стадии. В первоначальный момент времени реакция развивается во внешне-диффузионном режиме по топохимическому механизму. На втором этапе выщелачивания происходит изменение механизма процесса, о чем свидетельствует предельный характер зависимости извлечения цинка от времени, причиной которого является формирование на поверхности растворяющихся частиц продуктов реакции, образующих плохо проницаемые пленки. Лимитирующей стадией в этом случае является внутренняя диффузия.

Ключевые слова: выщелачивание, механизм растворения, продукты реакции, диффузионный контроль.

There was determined kinetics of leaching process for real industrial sample of calcined waelz-oxide of zinc production. There was established mechanism of the main reaction. The process of dissolution of solid phase particles could be arbitrary differentiated on two stages. In the initial point of time the reaction propagates in external diffusion regime on topochemical mechanism. On the second stage of leaching is occurred alteration of process' mechanism, as evidenced by marginal character of dependence of zinc extraction on time, reason of which is formation on the surface of dissolved particles reaction products, developing badly penetrable films. Limiting stage in this case is internal diffusion.

Keywords: leaching, dissolution mechanism, reaction products, diffusion control.

Введение

На основании химического и фазового составов цинксодержащих металлургических отходов обоснован принцип их рециклинга: разделение элементов оксидных систем в восстановительных условиях посредством дистилляции. Для реализации процесса наиболее удобны вращающиеся трубчатые печи (вельц-процесс), в которых можно легко контролиро-

вать температуру и обеспечить достаточно хороший контакт реагирующих фаз. В зависимости от количества восстановителя регулируется окислительно-восстановительный потенциал газовой фазы.

Полученный в результате окислительной прокали вельц-оксид по физическим свойствам и фазовому составу значительно отличается от вельц-возгонов, по-

Паньшин А.М. — докт. техн. наук, технический 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

Куленова Н.А. — докт. техн. наук, зав. кафедрой химии, металлургии и обогащения ВКГТУ (070004, Респ. Казахстан, ВКО, г. Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева, 19). E-mail: NKulnova@ektu.kz.

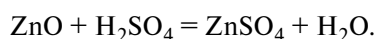
лучаемых по существующей технологии вельцевания, поэтому актуальной задачей является изучение кинетических характеристик и технологических особенностей процесса его серно-кислотного выщелачивания.

Цель настоящей работы — определить кинетические закономерности выщелачивания реального прокаленного вельц-оксида при изменении соотношения оксид : кислота, а также выяснить особенности поведения примесей железа и меди при увеличении pH электролита.

Экспериментальная часть

Технология получения, химический и фазовый составы вельц-оксида, полученного в результате окислительной прокалки, рассмотрены нами ранее и представлены в работах [1, 2].

Кинетику его взаимодействия с серной кислотой исследовали путем отбора проб фильтрата. Соотношение промпродукт : электролит задавалось по основной стехиометрической реакции



Условия экспериментов были следующими. Соотношение жидкое : твердое составляло 6 : 1 по массе, или 10 : 1 по объему. Мольное соотношение реагентов 1 : 1 соответствует стехиометрии основной реакции в 1-й и 2-й сериях опытов. В опытах первой группы начальная концентрация цинка в электролите равна нулю, а во второй и третьей она соответствует составу отработанного электролита ($45 \text{ г/дм}^3 \text{ Zn}^{2+}$). Кроме того, в третьей серии экспериментов концентрация кислоты задавалась с превышающим коэффициентом 1,2 по ионам водорода — с учетом параллельных реакций. Перемешивание осуществлялось в режиме, при котором частицы вельц-оксида постоянно находились во взвешенном состоянии. Реактор термостатирован при температуре 70°C .

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

$$\alpha = M_{\text{Zn}^{2+}}^2 / M_{\infty},$$

где $M_{\text{Zn}^{2+}}^2$ — масса иона цинка в растворе в текущий момент времени, M_{∞} — масса цинка в исходном оксиде для данного опыта.

Для оценки основных кинетических параметров строили кривые $\alpha-\tau$ (рис. 1). Одновременно фиксировали изменение pH в течение времени τ (рис. 2) и накопление в растворе примесей железа и меди

(рис. 3), концентрацию которых определяли атомно-адсорбционным методом.

Из представленных данных видно, что зависимость извлечения цинка от времени носит экспоненциальный характер (см. рис. 1): на начальном этапе (0—40 мин) до $\alpha = 0,5$ происходит практически линейный рост концентрации в растворе ионов цинка, соответствующий такому же быстрому увеличению значений pH (см. рис. 2). Можно предположить, что этот этап выщелачивания характеризует растворение основного количества оксидных фаз, при котором скорость процесса определяется внешней диффузией [3].

Лимитирование процесса диффузией ZnSO_4 обусловлено следующими факторами:

- большим различием коэффициентов диффузии ($D_{\text{ZnSO}_4}/D_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1/3$);
- уменьшением растворимости ZnSO_4 с ростом концентрации кислоты.

Осложнения такого типа характерны для процессов, в которых исходный реагент и продукт реакции резко различаются численными значениями коэффициентов диффузии ($2,65 \cdot 10^{-5}$ и $0,78 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$) [4—8].

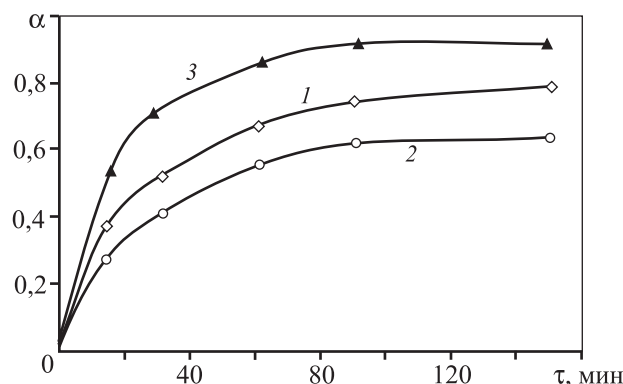


Рис. 1. Зависимость извлечения Zn от условий выщелачивания. Кривые 1—3 соответствуют сериям опытов, условия которых описаны в тексте

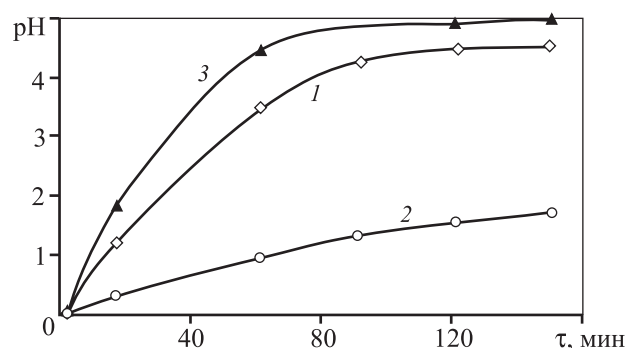


Рис. 2. Изменение pH раствора в ходе выщелачивания. Кривые 1—3 соответствуют сериям опытов, условия которых описаны в тексте

Для выщелачивания оксида цинка теоретическая константа скорости растворения при $T = 298 \text{ K}$, по данным авторов [9], составляет $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{рад}^{1/2} \cdot \text{с}^{1/2})$. Причины, объясняющие аномальную зависимость скорости растворения от содержания серной кислоты, связаны с концентрационной зависимостью коэффициента диффузии (величина D снижается), кинематической вяз-

кости (ν возрастает), а также степени диссоциации H_2SO_4 по первой ступени. Эти явления трудно количественно оценить при расчете экспериментальной константы скорости.

Кроме того, по мере накопления в растворе ионов цинка изменяются состав и структура поверхности реагирующих частиц. Механизм процесса представляется следующим. На контакте $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{SO}_4$ послойно образуются твердые продукты ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$) из-за понижения кислотности в приграничном слое. Растворение этих фаз лимитируется внешней диффузией из-за высоких скоростей расхода кислоты на химическое взаимодействие. В области низкой кислотности ($\text{pH} > 2 \div 3$) роль внутренней диффузии через слой твердых продуктов становится решающей.

При величине $\alpha > 0,5$ зависимость извлечения от времени приобретает предельный характер, что свидетельствует об изменении механизма процесса. Формирование продуктов растворения примесей также существенно сказывается на торможении суммарной реакции. При значении $\alpha > 0,5$ ($\tau > 60$ мин) завершается активный период растворения оксидов железа и меди. При снижении кислотности ($\text{pH} = 3 \div 4$) к этому моменту времени (см. рис. 2) на поверхности растворяющихся частиц вельц-оксида формируются гидросульфатные и гидроксидные фазы железа (III). Наиболее вероятная лимитирующая стадия в этих условиях — внутренняя диффузия [3].

Изменение механизма процесса подтверждается изменением характера зависимости $d\alpha/d\tau - \tau$ при значениях $\alpha < 0,5$ и $\alpha > 0,5$ (рис. 3).

При графическом дифференцировании начального участка кривой $\alpha - \tau$ (см. рис. 1) при $\alpha < 0,5$ в течение 1-го часа выщелачивания получаем линейные зависимости $d\alpha/d\tau - \tau$, которые характерны для процессов, протекающих с внешнедиффузионным контролем. Дифференцирование предельных участков зависимости $\alpha - \tau$ при $\alpha > 0,5$ формирует параболические кривые с максимумом при $\tau = 60 \div 80$ мин и $\alpha = 0,7 \div 0,9$ (см. рис. 3). Экстремальный характер зависимости $d\alpha/d\tau - \tau$ обусловлен влиянием нескольких факторов на скорость выщелачивания:

- уменьшением поверхности частиц в соответствии с топохимическим механизмом процесса;
- увеличением доли внутридиффузионного торможения по мере накопления малорастворимых продуктов;
- нарастанием внешнедиффузионных ограничений, связанных с концентрационными зависимо-

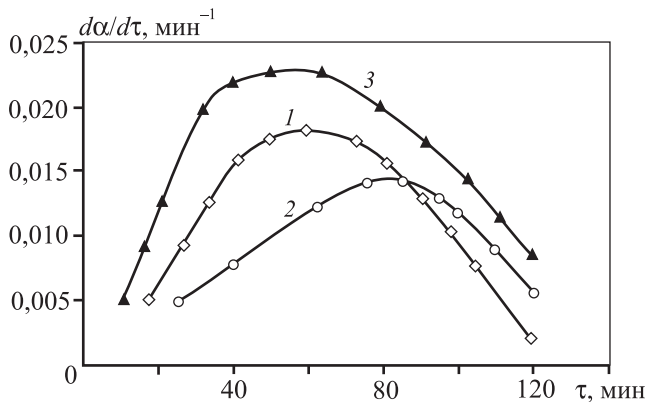


Рис. 3. Изменение скорости выщелачивания вельц-оксида во времени

Кривые 1—3 соответствуют сериям опытов, условия которых описаны в тексте

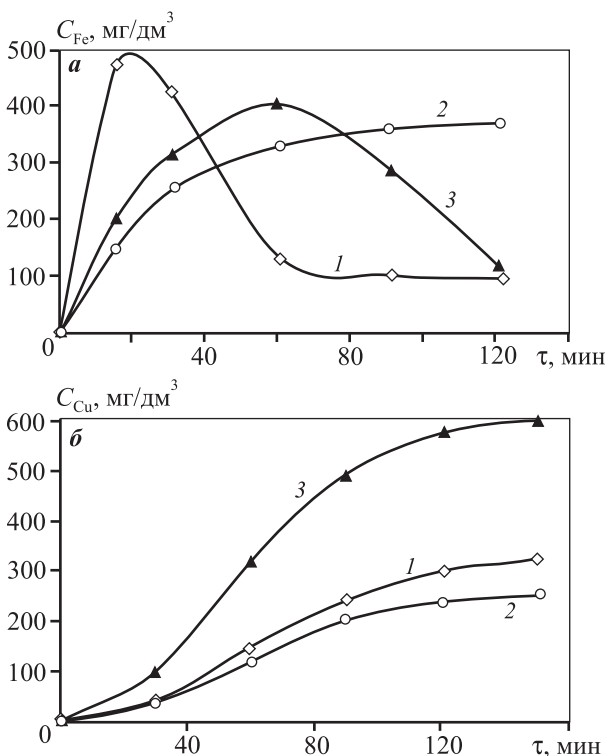


Рис. 4. Изменение концентраций железа (а) и меди (б) во времени

Кривые 1—3 соответствуют сериям опытов, условия которых описаны в тексте

тями коэффициента диффузии (D снижается) и кинематической вязкости (ν возрастает) раствора [9].

Таким образом, можно констатировать внешнедиффузионный контроль процесса на начальной стадии выщелачивания и смешанный (внешне- и внутридиффузионный) — в основном периоде процесса (при $\alpha > 0,5$).

Содержание ионов железа (суммарно Fe(II) и Fe(III)) в растворе достигает 400—480 мг/дм³, что соответствует извлечению 10—12 %. Такая концентрация наблюдается в первоначальный период выщелачивания при высокой кислотности среды (рис. 4, а). С ростом pH более 2 начинается формирование малорастворимых гидросульфатов Fe(III), за счет чего уменьшается количество примеси железа в растворе и снижается переход его в кек. Минимальное его содержание (до 100 мг_{Fe}/дм³) фиксируется при pH > 4, что обусловлено присутствием остаточного количества ионов железа (II). Таким образом, гидролитическая очистка фильтрата невозможна без окисления оставшейся примеси.

Переход в раствор примеси ионов меди происходит по механизму, изложенному ранее [2, 10—13]: зависимость концентрации во времени описывается сигмоидальными кривыми (см. рис. 4, б), имеющими индукционный период и предельный характер при высоких степенях извлечения. Накопление ионов меди в растворе достигает 600 мг/дм³, что соответствует извлечению 48—52 %, и существенно зависит от концентрации H₂SO₄. При стехиометрическом соотношении (серия опытов 2), когда практически вся кислота расходуется на основную реакцию с оксидом цинка, содержание меди минимально (до 100 мг/дм³, извлечение 8—10 %). При избытке H₂SO₄ (1,2 от стехиометрии, серия 3) в период, когда основная реакция уже осложнена наличием малорастворимых продуктов, концентрация меди достигает максимума, что негативно сказывается на качестве раствора выщелачивания. При достаточно высоком для примеси извлечении содержание ионов железа при высокой остаточной кислотности также не снижается, а значит, не достигаются условия гидролитической очистки.

Заключение

В результате экспериментального исследования кинетики процесса выщелачивания прокаленного вельц-оксида установлен механизм основной реакции, а именно: процесс растворения частиц твердой фазы можно условно дифференцировать на 2 стадии.

В течение первых 30 мин до степени извлечения основного компонента $\alpha = 0,5$ реакция развивается во внешнедиффузионном режиме по топохимическому механизму. Снижение скорости растворения в этот период обусловлено только уменьшением объема частиц, а скорость реакции линейно зависит от времени.

На втором этапе выщелачивания (при $\alpha > 0,5$) происходит изменение механизма процесса, о чем свидетельствуют как предельный характер зависимости извлечения от времени, так и экстремальный характер зависимости скорости реакции от времени. Причиной этого являются появление и накопление на поверхности растворяющихся частиц продуктов реакции, формирующих плохо проницаемые пленки, тормозящие растворение цинка. Лимитирующей стадией на этом этапе является внутренняя диффузия.

Выявлено, что расход кислоты, превышающий стехиометрическое соотношение по основной реакции, незначительно влияет на степень извлечения цинка, однако создает условия для перехода в раствор примесей. Высокая остаточная кислотность препятствует осаждению в кек гидроксоформ железа (III).

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. Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 11. С. 1790.
5. Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Журн. прикл. химии. 1979. № 3. С. 508.
6. Azuma R., Kamitani H. // Trans. Metall. Soc. AIME. 1964. Vol. 230. P. 853.
7. Горичев И.Г., Киприянов Н.А., Горшенева В.Ф. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, № 3. С. 611
8. Delmon B. Introduction a la cineticue Heterogene. Paris.: Technip, 1969.
9. Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. М.: Metallургия, 1975.
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.