УДК 621.58: 622.775: 531.3

А.А.ЧИСТЯКОВ
Металлургический факультет,
группа МЦП-М-01, ассистент профессора

КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКА ИЗ ШЛАКА СВИНЦОВО-МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Найдены оптимальные условия процесса выщелачивания. Определены зависимости скорости процесса от основных технологических параметров – температуры, концентрации реагентов, соотношения Ж : Т фаз. Получены кинетические характеристики процесса выщелачивания: константы скорости реакции при различных температурах, кажущаяся энергия активации процесса.

The optimum conditions of process of lixiviation are retrieved. The relations of speed of process to the main technological parameters - temperature, concentration of reactants, ratio l:h of phases are determined. The kinetic characteristics of process of lixiviation are obtained: constants of reaction speed at different temperatures, value of apparent energy of activation of process.

Одним из основных способов переработки бедных руд и отходов металлургического производства является применение гидрометаллургических процессов, обеспечивающих избирательное извлечение металлов [2]. Широкое применение получили новые эффективные ионообменные и экстракционные методы извлечения и разделения металлов, а также автоклавные процессы выщелачивания металлов из рудного сырья.

Нами исследовано щелочное выщелачивание шлака. Использование в качестве растворителя щелочи имеет следующие преимущества: селективность к извлекаемому элементу, минимум коррозии оборудования, высокая интенсивность разделения фаз на фильтре. При кислотном выщелачивании образуется труднофильтруемый кремнегель, который сорбирует германий из раствора. Механизм соосаждения объясняется образованием твердого раствора GeO_2 в $SiO_2 \cdot aq$ [3]. Скорость выщелачивания изучали в статических условиях, используя шлак с размерами гранул менее 71 мкм. В автоклавы объемом 75 мл помещали навеску шлака массой 8 г и заполняли раствором щелочи концентрацией 20 % по массе. Соотношение объема жидкой фазы V (в миллиметрах) к массе твердого образца m (в граммах) менялось от 3 до 5. Выщелачивание цинка проводилось при температурах: 90, 150, 180, 200, 220, 250 °С. Перемешивание происходило за счет «взбалтывания» раствора. Через определенные промежутки времени вынимали автоклавы, охлаждали и отделяли твердую фазу от жидкой на фильтре синяя лента. Содержание цинка определяли рентгенофлуоресцентным методом, используя кристалл-дифракционный сканирующий спектрометр «SPECTROSCAN-U». Концентрацию цинка в анализируемом образце находили по измеренной интенсивности его рентгеноспектральной линии – 1435 мА́ (рис.1, *а*).

Из рис.1, *а* видно, что оптимальный температурный диапазон процесса, при котором достигается ~ 80 % по массе извлечения цинка в раствор, составляет 200-220 °С. Дальнейшее увеличение температуры (до 250 °С) ведет к уменьшению выхода цинка в раствор, по-видимому, за счет протекания вторичных процессов, например, извлечения кремния.

Определение констант скорости реакции было проведено с помощью методики [1], основанной на использовании интегральных зависимостей, связывающих

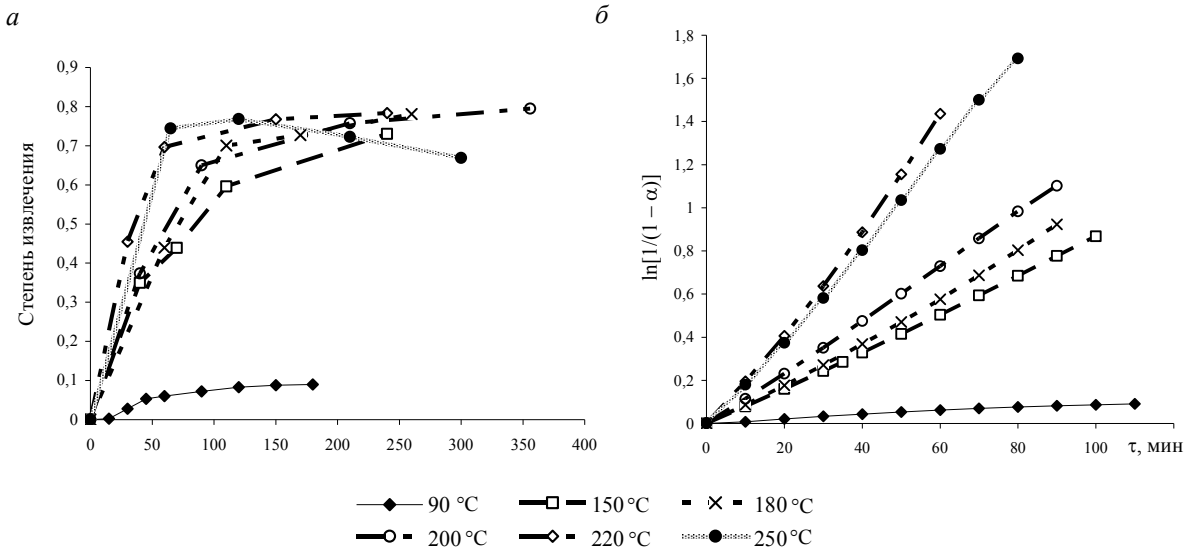


Рис.1. Экспериментальная зависимость извлечения цинка α (*а*) и логарифма степени извлечения (*б*) от времени τ

концентрацию реагирующего вещества с параметрами процесса и временем его протекания.

Предположим, что скорость реакции в процессе выщелачивания подчиняется уравнению первого порядка:

$$d\alpha / d\tau = k(1-\alpha),$$

где $d\alpha / d\tau$ – скорость изменения степени извлечения; k – скорость реакции, мин$^{-1}$; α – степень извлечения компонента.

Интегральная зависимость имеет полулогарифмический вид

$$\ln \frac{1}{(1-\alpha)} = k\tau .$$

По опытным данным построили графическую зависимость $\ln[1/(1-\alpha)] = f(\tau)$ (рис.1, *б*), прямолинейный характер которой подтверждает правильность сделанного предположения.

По тангенсу угла наклона прямых получены константы скорости выщелачивания катионов цинка из шлака свинцово-медного производства:

Константа скорости реакции k, мин$^{-1}$	0,024	0,0214	0,0102	0,0081	0,0009
Температура, К	493	473	453	423	363

Кажущуюся энергию активации определяли как функцию одной переменной – температуры при постоянстве остальных параметров процесса (начальных концентраций реагентов, количества, крупности, формы частиц выщелачиваемого материала, интенсивности перемешивания и др.). Графическая зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры: $\ln k = f(T^{-1})$ является прямолинейной (рис.2) и имеет вид

$$\ln k = -4565{,}1(1/T) + 5{,}6736,\ R^2 = 0{,}975.$$

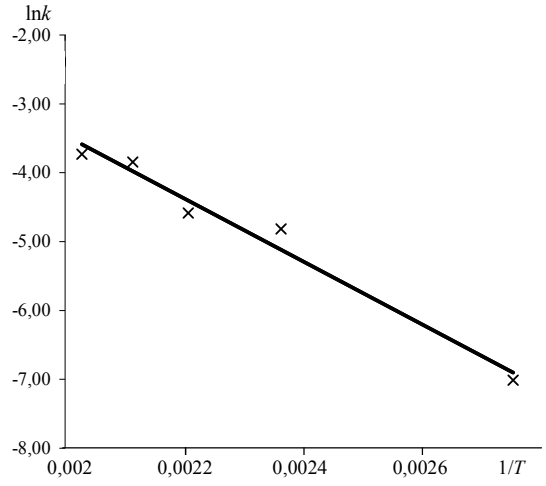


Рис.2. Зависимость логарифма константы скорости выщелачивания цинка от обратной температуры

По угловому коэффициенту $-(E_a / R)$ рассчитали энергию активации:

$$E_a = R|tg\alpha| = 38 \text{ кДж/моль},$$

что соответствует диффузионно-кинетическому режиму.

Для определения оптимальных условий процесса выщелачивания изучена степень извлечения цинка в зависимости от концентрации щелочи и соотношения фаз Ж : Т = 3 при постоянной температуре 200 °С. Результаты экспериментов показали, что увеличение концентрации щелочи свыше 20 % по массе не приводит к увеличению выхода цинка в раствор. Таким образом, оптимальная концентрация щелочи при выщелачивании ~ 20 % по массе.

Соотношение фаз Ж : Т сильно влияет на характер кинетических зависимостей. Целесообразно вести процесс при соотношении Ж : Т = 5.

Выводы

1. Найдены оптимальные условия ведения процесса выщелачивания: концентрация щелочи 20 % по массе, температура процесса 200-220 °С, соотношение фаз Ж : Т = 5.

2. Получены кинетические характеристики процесса выщелачивания: константы скорости реакции при различных температурах, энергия активации, составляющая 38 кДж·моль$^{-1}$.

Процесс выщелачивания соответствует диффузионно-кинетическому режиму, порядок по реагенту равен единице.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Безденежных А.А.* Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л.: Химия, 1973. 256 с.

2. *Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов / А.Н.Зеликман, Г.М.Вольдман, Л.В.Беляевская // М.: Металлургия, 1983. 424 с.

3. *Назаренко В.А.* Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. 264 с.

Научный руководитель д.х.н. проф. Д.Э.Чиркст