

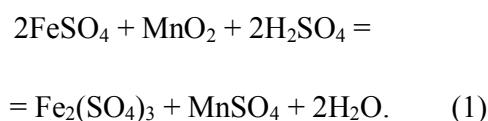
КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (II) ДО ЖЕЛЕЗА (III) В СУЛЬФАТНОМ РАСТВОРЕ МАРГАНЦЕВОЙ РУДОЙ

Исследованием кинетики окисления Fe(II) до Fe(III) марганцевой рудой при содержании в исходном сульфатном растворе 2 г/дм³ Fe(II), 14 г/дм³ H₂SO₄ и температуре 17-18 °С, расходе окислителя 100-250 % от теоретического и различном режиме его загрузки установлено, что в суммарной реакции $2\text{FeSO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ первой стадией, лимитирующей скорость всего процесса, является взаимодействие MnO₂ с серной кислотой с образованием переходящего в раствор MnSO₄ и активного (атомарного) кислорода, окисляющего затем энергично FeSO₄ до Fe₂(SO₄)₃.

It is investigated of kinetics oxidation of Fe(II) to Fe(III) by manganese ore (100-250 % from theoretical different conditions of loading) in solution, containing 2 g/dm³ Fe(II) and 14 g/dm³ H₂SO₄ at temperature 17-18 °C. As the result it is established that in the summary reaction $2\text{FeSO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, the first stage, which limits the velocity of total process, is the interaction between MnO₂ and H₂SO₄, giving MnSO₄ and atom oxygen. This oxygen than energetically oxidates FeSO₄ to Fe₂(SO₄)₃.

В производстве цинка гидрометаллургическим методом очистку цинксодержащих растворов от железа осуществляют гидролитическим способом. Для успешного проведения такой очистки необходимо окислить железо (II) до железа (III). Окисление двухвалентного железа можно проводить кислородом воздуха или соединениями марганца, в которых марганец имеет высокую степень окисления (MnO₂, KMnO₄) [1-4]. Чаше в качестве окислителя железа (II) в цинковом производстве используют диоксид марганца (пирролизит). На практике применяют тонкоизмельченную марганцевую руду, основным марганецсодержащим соединением в которой является MnO₂, а также шлам электролизных ванн цинкового производства, также содержащий MnO₂.

Окисление железа (II) диоксидом марганца проходит в кислой среде по суммарной реакции

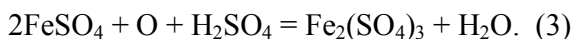


Согласно данным работы [4], эта реакция протекает успешно при кислотности раствора 5-10 г/дм³ и температуре 50-60 °С. Наиболее благоприятная кислотность раствора для окисления Fe (II) находится в пределах 5-15 г/дм³ [1]. Здесь же отмечено, что скорость окисления пропорциональна площади поверхности MnO₂ и концентрации Fe (II). При крупности частиц MnO₂ менее 0,19 мм, концентрации H₂SO₄ и цинка в растворе соответственно 13 и 110 г/дм³, трехкратном расходе MnO₂ и температуре 50 °С полное окисление Fe(II) при содержании его в начальном растворе 0,25-1,0 г/дм³ происходит за 10-15 мин, а при [Fe²⁺] = 5 г/дм³ за 30 мин. Что касается механизма процесса окисления железа (II) диоксидом марганца, то при действии серной кислоты на MnO₂ протекает реакция



по которой марганец в виде MnSO₄ переходит в раствор и выделяется кислород – активный окислитель FeSO₄ [3].

Окисление FeSO₄ атомарным кислородом идет по реакции



Основываясь на известных общих положениях о кинетике гетерогенных процессов и сведениях [1-4], можно сделать вывод о том, что оптимальными условиями для окисления железа (II) диоксидом марганца применительно к цинковому производству являются концентрация серной кислоты в растворе 5-15 г/дм³ и его температура 50-60 °С, увеличение реакционной поверхности марганцевой руды за счет повышения тонины помола и кратности ее расхода до экономически обоснованных пределов.

Решению вопроса об оптимизации расхода марганцевой руды для окисления железа (II) может способствовать установление лимитирующей стадии процесса, т.е. реакций (2) и (3), а также влияния режима загрузки руды в используемый реактор или их цепочку – одновременно или рассредоточенно по месту загрузки и времени.

Опыты проводили с использованием синтетических водных сульфатных растворов железа (II), приготовленных добавлением к дистиллированной воде рассчитанных количеств концентрированной серной кислоты марки «ч» и семиводного сульфата железа (II) FeSO₄·7H₂O марки «хч».

Исходные растворы содержали 2 г/дм³ железа (II) и 14 г/дм³ серной кислоты, концентрацию которых определяли объемным титрованием, соответственно 0,1 н растворами KMnO₄ и KOH. В качестве окислителя использовали марганцевую руду, заимствованную на одном из цинковых заводов, которая по результатам химического анализа содержала 34,125 % марганца, что в пересчете на MnO₂ составляет около 54 %. Эту величину и принимали за реакционную способность марганцевой руды при расчетах ее массы для загрузки в проводимых опытах. Для опытов использовали марганцевую руду, предварительно измельченную до крупности менее 0,1 мм. Расход марганцевой руды изменяли в пределах 100-250 % от теоретически необходимого количества на окисление железа (II) по реакции (1). А загрузку ее проводили в раствор как одновременно в начале опыта, так и разделив на две-шесть

частей, которые затем загружали в раствор через заданные промежутки времени.

Опыты проводили с стеклянном химическом стакане, в который заливали по 0,5 дм³ исходного раствора при температуре 17-18 °С. Для перемешивания раствора (пульпы) использовали перемешивающее устройство ПЭ-8310, позволяющее стабильно перемешивать раствор при скорости вращения вала мешалки $n = 200 \div 3500$ об./мин. Исследование проводили при $n = 800$ об./мин.

Марганцевую руду засыпали в раствор при включенной заранее мешалке по заданному режиму и затем вели окисление железа (II) в течение 40-60 мин, периодически (через 5-10 мин) отбирая пробы пульпы объемом по 5 или 10 мл без остановки мешалки. Отобранную пробу сразу фильтровали через бумажный фильтр, который после фильтрации раствора тщательно промывали дистиллированной водой. В фильтрате определяли содержание Fe (II).

Из результатов опытов (рис.1, 2) видно, что во всех случаях процесс окисления железа (II) в течение первых 5-10 мин после загрузки порции марганцевой руды идет наиболее интенсивно, а затем скорость процесса резко снижается, но все же процесс продолжается.

В первой серии опытов, проводившихся при 100-процентном расходе окислителя, но с варьированием режима его загрузки, ставилась задача по установлению лимитирующей стадии процесса окисления железа (II) (рис.1). Как видно из результатов опытов, и при одновременной загрузке марганцевой руды и при рассредоточенной (с разделением на две-шесть частей) через 60 мин остаточное содержание железа (II) в растворе было примерно одинаковым (0,59-0,67 г/дм³), т.е. и степень окисления железа (II) была примерно одной и той же. Несколько большая конечная величина железа (II) в растворе при рассредоточенном режиме загрузки марганцевой руды по сравнению с разовой в начале опыта связана с тем, что часть марганцевой руды при рассредоточенной ее загрузке находилась в контакте с раствором меньше времени, чем при разовой ее загрузке.

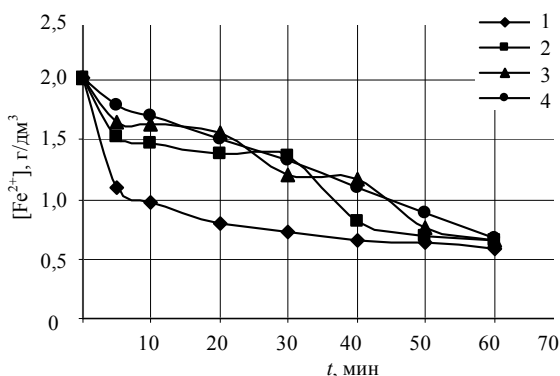


Рис.1. Кинетика окисления железа (II) марганцевой рудой

1 – разовая загрузка в начале опыта; 2 – загрузка с интервалом в 30 мин по 50 %; 3 – загрузка с интервалом в 20 мин по 33,3 %; 4 – загрузка с интервалом в 10 мин по 16,5-17 %

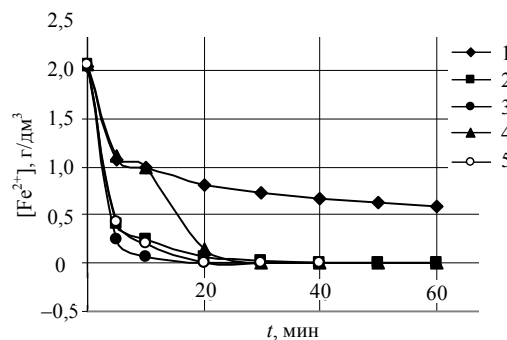


Рис.2. Кинетика окисления железа (II) марганцевой рудой при различном ее расходе в процентах от теоретически необходимого количества и различном режиме загрузки

1, 2 и 3 – разовая загрузка с расходом соответственно 100, 200 и 250 %; 4 – расход 200 %, разгрузка с интервалом 10 мин по 100 %; 5 – расход 250 %, загрузка сначала 200 %, затем 50 % с интервалом 10 мин

Что касается скорости процесса окисления железа (II), то она изменялась не только с увеличением времени ведения опыта, но и с изменением режима загрузки марганцевой руды. Наибольшая скорость окисления железа (II) отмечена в начальный период при одновременной загрузке окислителя, а при загрузке марганцевой руды порциями скорость окисления железа (II) после загрузке порций меньшей массы была также более низкой. Поскольку при разной скорости выделения активного кислорода во времени при различном режиме загрузки марганцевой руды степень его усвоения была примерно одинаковой, то можно сделать вывод, что лимитирующей стадией в данном процессе является реакция (2), а не реакция (3). Следовательно, для увеличения скорости суммарной реакции окисления железа (II) диоксидом марганца необходимо создавать, в первую очередь, наиболее благоприятные условия для реакции (2).

Уже отмечалось, что на скорость процесса окисления железа (II) диоксидом марганца влияет, в частности, величина реакционной поверхности окислителя, которая может быть увеличена за счет более тонкого помола марганцевой руды и за счет увеличения кратности ее расхода. В свете изложенного вторая серия опытов была прове-

дена при увеличении расхода марганцевой руды до 200 и 250 % от теоретически необходимого количества.

Как и следовало ожидать, повышение расхода марганцевой руды привело к увеличению скорости окисления железа (II). При 200-процентном расходе марганцевой руды содержание железа (II) в растворе уменьшилось до 0,006 г/д³ к 40 мин, а при 250-процентной загрузке окислителя этот же результат был достигнут к 30 мин (рис.2). Для дополнительного подтверждения лимитирующей стадии процесса окисления железа (II) диоксидом марганца было проведено еще два опыта с рассредоточенной загрузкой марганцевой руды при тех же расходах. И в этом случае, независимо от режима загрузки окислителя, содержание железа (II) в растворе снизилось до 0,006 г/дм³ примерно за одно и то же время.

Сравнение опытов при расходе марганцевой руды 200 %, проведенных с разовой и рассредоточенной по времени загрузкой в раствор, показало, что во втором случае содержание железа (II) в растворе снизилось до 0,006 г/дм³ даже несколько быстрее (к 40 мин, а не к 50 мин). Для более убедительного подтверждения возможности снижения общего расхода окислителя или уменьшения длительности проведения про-

цесса окисления железа (II) за счет расщепленной подачи окислителя в аппаратах периодического действия по времени, а в цепочке аппаратов непрерывного действия по времени и месту подачи, необходимо провести сравнительные исследования в полупромышленном или промышленном масштабе.

Выводы

1. Исследования по изучению кинетики окисления железа (II) марганцевой рудой при расходах ее 100-250 % от теоретически необходимого количества с единовременной и расщепленной по времени ее подачей в раствор за счет разделения на две-шесть частей показали, что лимитирующей стадией суммарной реакции окисления железа (II) диоксидом марганца $2\text{FeSO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ является протекающая сначала реакция взаимодействия MnO_2 с серной кислотой $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$, в результате которой

образуется активный (атомарный) кислород, окисляющий затем железо (II) по реакции $2\text{FeSO}_4 + \text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$.

2. При оптимальных (по литературным данным) температуре (50-60 °С) и концентрации H_2SO_4 в растворе (5-15 г/дм³) основным фактором повышения скорости лимитирующей стадии и скорости суммарной реакции в целом является увеличение реакционной поверхности марганцевой руды за счет повышения тонины ее помола и кратности расхода, а также за счет использования руды с более высоким содержанием в ней MnO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зайцев В.Я.* *Металлургия свинца и цинка* / В.Я.Зайцев, Е.В.Маргулис. М.: *Металлургия*, 1985. 262 с.
2. *Лакерник М.М.* *Металлургия цинка и кадмия* / М.М.Лакерник, Г.Н.Пахомова. М.: *Металлургия*, 1969. 486 с.
3. *Лоскутов Ф.М.* *Металлургия свинца и цинка*. М.: *Металлургиздат*, 1956. 478 с.
4. *Снурников А.П.* *Гидрометаллургия цинка*. М.: *Металлургия*, 1981. 384 с.