

Бувалец Д. Ю.,
Капустин А. Е.,
Бутенко Э. О.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ПЫЛЕВИДНЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Исследован процесс растворения цинксодержащих отходов металлургического производства в растворах кислот с целью извлечения цинка. Показано, что протекание процесса происходит по разному в начальный момент времени и в установившемся режиме. Селективность извлечения цинка зависит от концентрации кислоты и при высоких значениях концентрации имеет экстремальный характер.

Ключевые слова: шлам, цинк, оксид цинка, феррит цинка, отходы металлургического производства, выщелачивание, селективность.

1. Введение

На металлургических заводах Украины образуются и накапливаются значительные объемы пылевидных отходов. Их хранение в отвалах и шламохранилищах наносит вред окружающей среде, загрязняя атмосферу, почву и водные ресурсы промышленных городов.

Основное направление использования шламов газоочисток сводится к их добавке к агломерационной шихте. Однако уровень использования таких шламов низок из-за высокого содержания в них цинка. При повышенном содержании цинка в шихте снижается стойкость футеровки доменных печей; присутствие цветных металлов приводит к разрушению агломерата. Поэтому при подготовке к утилизации шлама и пыли газоочисток с повышенным содержанием цинка необходимо предусмотреть его обезцинкование.

Таким образом, извлечение цинка из металлургических шламов является актуальной проблемой как с точки зрения возврата железосодержащих шламов в производство, так и для увеличения экологической безопасности промышленных городов.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В настоящее время разработаны различные технологии комплексной переработки шламов и пыли; часть из них реализована в промышленном масштабе за рубежом. В Украине такие технологии разрабатываются на уровне исследовательских работ и полупромышленных испытаний.

Обезвоженные шламы и уловленные пыли металлургических производств используются преимущественно в качестве добавок в аглошихту и являются заменой части первичного рудного сырья [1]. Трудностью является то, что содержание цинка в сырье, поступающем в доменную печь, не должно превышать 1,0 % [2], в то время как в пыли газоочисток его содержание может достигать до 25 % [3]. Проведение процессов извлечения цинка является необходимостью для дальнейшей утилизации накопленных шламов.

Жидкофазным извлечением цинка является выщелачивание. Выщелачивание — перевод в раствор, обычно водный, одного или нескольких компонентов твердого материала. Обычно выщелачивание осуществляют с помощью водных растворов неорганических кислот, щелочей и солей [4].

Значительное влияние на выбор технологии извлечения цинка из шламов имеет химический состав материала и присутствующие соединения цинка. Множества исследований, например [5–8], указывают на наличие в шламах, помимо чистых оксидов железа и цинка, феррита цинка ($ZnO \cdot Fe_2O_3$). Феррит цинка растворяется в слабой серной кислоте значительно труднее, чем окись цинка. Для перевода цинка в раствор из ферритных соединений необходима высокая концентрация серной кислоты и повышенная температура [4].

Проведенные исследования [5–10] доказывают эффективность использования метода выщелачивания для извлечения цинка из отходов металлургического производства. Однако следует обратить особое внимание на достижение максимальной степени извлечения цинка при минимальной степени извлечения железа.

3. Объект, цель и задачи исследования

Объектом данного исследования является процесс выщелачивания цинка из шламов.

Целью проведенного исследования являлось исследование эффективности и селективности перехода цинка и железа из твердой фазы в жидкую в процессе растворения цинксодержащего материала.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Проведение лабораторных исследований процесса растворения цинксодержащего материала при различных концентрациях раствора серной кислоты, а также при различной температуре раствора.

2. Определение кинетических закономерностей процесса, эффективности и селективности извлечения ионов цинка в раствор кислоты.

4. Результаты исследования селективности жидкофазного извлечения цинка из шламов

В качестве цинксодержащего материала в данном исследовании использовались пылевидные отходы газоочистки электросталеплавильного производства с высоким содержанием цинка (Zn – 20 %, Fe – 33 %).

С целью изучения эффективности и селективности перехода ионов цинка и железа в раствор, образцы цинксодержащей пыли помещали в раствор серной кислоты различной концентрации при заданной температуре. Раствор подвергали постоянному перемешиванию. Через заданные промежутки времени отбирали пробы раствора, и определяли содержание цинка и железа.

Результаты исследования кинетики процесса показали, что процесс проходит в два этапа. Первый длится в течение около 20 минут растворения. Скорость перехода ионов металлов в раствор в течение первого этапа процесса на порядок выше, чем в течение второго этапа. Можно предположить, что первый этап представляет собой интенсивное растворение в кислоте оксидов железа и цинка, не связанных в феррит цинка. Второй этап – процесс, связанный с переходом в раствор железа и цинка из ферритов.

Степень перехода ионов металлов в раствор за время проведения опыта (90 мин.) при различных концентрациях кислоты показана в табл. 1. Видно, что растворением в серной кислоте можно добиться высокой степени извлечения цинка. Но при этом в раствор переходит и значительное количество железа.

Таблица 1

Доля ионов цинка и железа, перешедших в раствор

Концентрация H ₂ SO ₄ , моль/л	Fe, %	Zn, %
0,01	1	35
0,05	2	41
0,1	5	50
0,5	11	55
1,0	14	78
1,5	19	85

Селективность перехода ионов цинка в раствор показана на рис. 1 и 2. Для концентраций кислоты до 0,1 моль/л отношение содержания цинка к железу в растворе стабильно возрастает в течение растворения, вследствие низкой степени перехода в раствор железа. Проведение процесса при низкой концентрации раствора кислоты в течение более длительного времени позволит добиться высокой степени извлечения цинка, при сохранении высокой селективности.

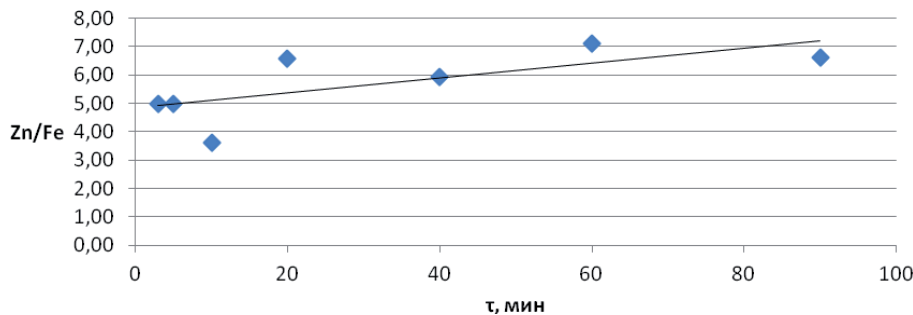


Рис. 1. Изменение селективности перехода ионов железа и цинка в жидкую фазу ($C(H_2SO_4) = 0,05$ моль/л, $t = 20$ °C)

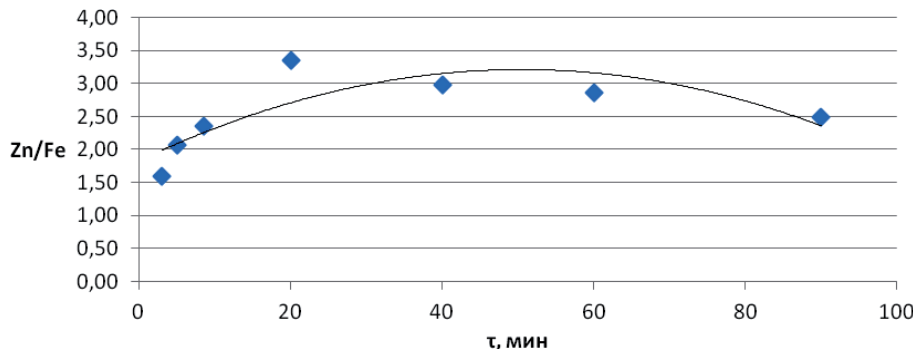


Рис. 2. Изменение селективности перехода ионов железа и цинка в жидкую фазу ($C(H_2SO_4) = 0,5$ моль/л, $t = 20$ °C)

С увеличением концентрации кислоты селективность снижается (рис. 2), но самое главное, зависимость селективности от времени носит экстремальный характер. Большая часть цинка переходит в раствор в начальный период проведения опыта, в то время как железо переходит в раствор значительно медленнее. Предполагается, что на первой стадии процесса происходит растворение оксида цинка со скоростью, превышающей скорость растворения оксида железа. На второй стадии происходит растворение феррита цинка и оксида железа, увеличивая содержание в растворе ионов железа.

Оксид цинка эффективно растворяется и при низких концентрациях раствора кислоты. Увеличение концентрации в большей степени влияет на растворение оксидов железа и феррита цинка.

Также были проведены подобные серии опытов с растворами соляной и азотной кислот, полученные результаты показали аналогичные закономерности протекания процесса извлечения цинка.

Для оценки зависимости протекания процессов от температуры была проведена серия опытов по растворению образцов в растворе серной кислоты 0,5 моль/л при различных температурах. При увеличении температуры с 20 °C до 70 °C степень перехода ионов железа в раствор увеличилась в 1,6 раза, а степень извлечения цинка увеличилась в 1,2 раза.

Селективность перехода ионов цинка в раствор серной кислоты при увеличении температуры процесса до 70 °C показана на рис. 3.

Цинк переходит из твердой фазы в жидкую достаточно эффективно и при комнатной температуре. Таким образом, увеличение температуры процесса растворения цинксодержащей пыли приводит к увеличению степени перехода в раствор железа и уменьшению селективности по цинку.

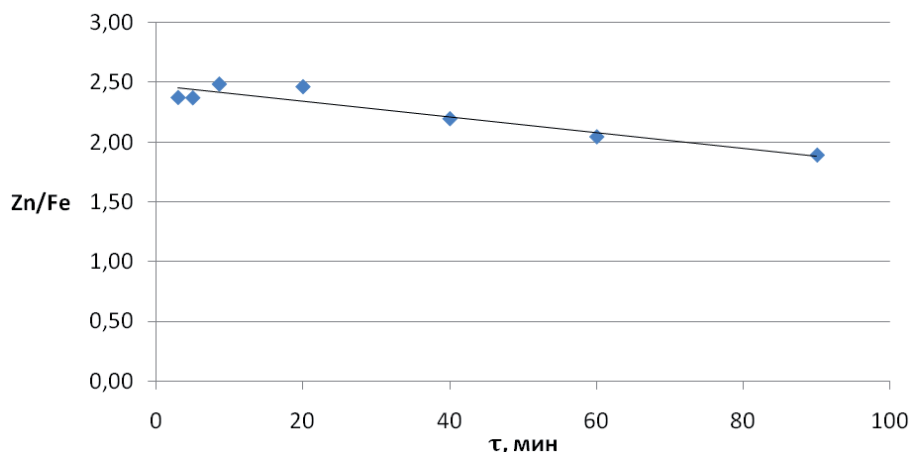


Рис. 3. Изменение значения селективности растворения железа и цинка в серной кислоте ($C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль/л, $t = 70$ °C)

5. Выводы

В результате проведенных исследований было установлено:

1. Процесс перехода ионов цинка и железа в растворы серной кислоты протекает в два этапа. По мнению авторов статьи, это связано со сложным химическим составом пыли. Первый этап характеризуется более высокими значениями скорости реакции и, предположительно, связан с растворением оксидов железа и цинка в серной кислоте. Второй этап протекает менее интенсивно, что может быть связано с растворением феррита цинка. Скорость реакции на первом и втором этапах увеличивается с повышением концентрации кислоты.

2. Кислотное извлечение цинка из пыли позволяет извлечь около 80 % цинка. При увеличении температуры с 20 °C до 70 °C степень извлечения железа при растворении пыли в растворе (0,5 моль/л) серной кислоты увеличилась с 11 % до 18 %, степень извлечения цинка увеличилась с 55 % до 67 %.

3. Рассмотрение селективности растворения соединений цинка и железа показало, что при концентрациях серной кислоты до 0,1 моль/л отношение содержания ионов цинка к железу в растворе стабильно возрастает в течение растворения. Проведение процесса при низкой концентрации раствора кислоты в течение более длительного времени позволит добиться высокой степени извлечения цинка, при сохранении высокой селективности. При увеличении концентрации кислоты значение селективности перехода ионов цинка в раствор снижается и носит экстремальный характер. С увеличением температуры селективность перехода ионов цинка в раствор по сравнению с железом также уменьшается.

Литература

1. Доронин, И. Е. Пыли и шламы сталеплавильных агрегатов как сырье для производства цинка и стали [Текст] / И. Е. Доронин // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. — 2012. — № 5. — С. 31–35.
2. Панышин, А. М. Оценка и потенциальные возможности переработки различных отходов металлургического производства [Текст] / А. М. Панышин, П. А. Козлов // Экология и промышленность России. — 2013. — № 9. — С. 21–23.
3. Ramachandra Rao, S. Rerourse recovery and recycling from metallurgical wastes [Text] / S. Ramachandra Rao. — Elsevier, 2006. — 581 p. doi:10.1016/s0713-2743(06)80095-4

4. Снурников, А. П. Гидрометаллургия цинка [Текст] / А. П. Снурников. — М.: Металлургия, 1981. — 384 с.
5. Корнеев, В. П. Исследование физико-химических свойств цинксодержащих пылей электросталеплавильного производства [Текст] / В. П. Корнеев, В. П. Сиротинкин // Металлы. — 2013. — № 4. — С. 38–43.
6. Yoshida, T. Leaching of Zinc Oxide in Acidic Solution [Text] / T. Yoshida // Materials Transactions. — 2003. — Vol. 44, № 12. — P. 2489–2493. doi:10.2320/materials.44.2489
7. Havlik, T. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid [Text] / T. Havlik, M. Turzakova, S. Stopic, B. Friedrich // Hydrometallurgy. — 2005. — Vol. 77, № 1–2. — P. 41–50. doi:10.1016/j.hydromet.2004.10.008
8. Jandova, J. Leaching of zinc oxide in aqueous sulphuric acid solutions [Text] / J. Jandova, T. Prošek // Acta Metallurgica Slovaca. — 1999. — № 3. — P. 4–13.
9. Raghavan, M. Secondary recovery of lead and zinc [Text] / M. Raghavan // Minerals and Metals Review. — 2001. — № 27. — P. 28–34.
10. Jha, M. K. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes [Text] / M. K. Jha, V. Kumar, R. J. Singh // Resources, Conservation and Recycling. — 2001. — Vol. 33, № 1. — P. 1–22. doi:10.1016/s0921-3449(00)00095-1

ДОСЛІДЖЕННЯ СЕЛЕКТИВНОСТІ РІДКОФАЗНОГО ВИЛУЧЕННЯ ЦИНКУ З ПИЛОПОДІБНИХ ВІДХОДІВ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА

Досліджено процес розчинення цинковмісних відходів металургійного виробництва в розчинах кислот з метою вилучення цинку. Показано, що протікання процесу відбувається по різному в початковий момент часу і в сталому режимі. Селективність вилучення цинку залежить від концентрації кислоти і при високих значеннях концентрації має екстремальний характер.

Ключові слова: шлам, цинк, оксид цинку, ферит цинку, відходи металургійного виробництва, вилуговування, селективність.

Буваець Дар'я Юрьевна, аспірант, кафедра хімічної технології та інженерії, Приазовський державний технічний університет, Маріуполь, Україна, e-mail: buvalets@gmail.com.

Капустин Олександр Євгенович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології та інженерії, Приазовський державний технічний університет, Маріуполь, Україна.

Бутенко Елеонора Олегівна, кандидат технічних наук, старший преподаватель, кафедра хімічної технології та інженерії, Приазовський державний технічний університет, Маріуполь, Україна.

Буваець Дар'я Юрьевна, аспірант, кафедра хімічної технології та інженерії, Приазовський державний технічний університет, Маріуполь, Україна.

Капустин Олександр Євгенович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології та інженерії, Приазовський державний технічний університет, Маріуполь, Україна.

Бутенко Елеонора Олегівна, кандидат технічних наук, старший викладач, кафедра хімічної технології та інженерії, Приазовський державний технічний університет, Маріуполь, Україна.

Buvalets Daria, Azov State Technical University, Mariupol, Ukraine, e-mail: buvalets@gmail.com.

Kapustin Alexey, Azov State Technical University, Mariupol, Ukraine. Butenko Eleonora, Azov State Technical University, Mariupol, Ukraine