

ПОДГОТОВКА ШЛАКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА К ПЕРЕРАБОТКЕ

Гагарина Т.Б.¹, Ксандров Н.В.¹, Ким П.П.¹, Перетрутов А.А.¹

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия (606026, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49), e-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru

Динамическим методом при различной концентрации аммиака от 5% масс. до 25% масс., хлорида аммония 50-180 г/л, разного соотношения Т:Ж 1:10-1:15 и времени проведения процесса выщелачивания 0,5-4 часа определены максимальные условия извлечения цветных металлов, цинка. Достоверность результатов определена при испытании шлака медной плавки, он в свою очередь является отходом металлургического производства. Полученные результаты являются сходимыми, систематическая ошибка не превышает 0,15%. Найдены оптимальные концентрации выщелачивающего раствора, графическим дифференцированием кинетических кривых определена константа скорости процесса извлечения цинка из шлака. Установлено увеличение степени извлечения соединений цинка с ростом концентрации аммиака. Шлак после выщелачивания может быть использован для получения свинца, чугуна и может использоваться в строительной промышленности.

Ключевые слова: шлак медный, аммиак водный, аммония хлорид, экстракция, степень выщелачивания, константа скорости.

PREPARATION METALLURGICAL SLAG FOR RECYCLING

Gagarina T.B.¹, Ksandrov N.V.¹, Kim P.P.¹, Peretrutov A.A.¹

¹Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alexeyev, Dzerzhinsk, Russia (606026 Dzerzhinsk, st. Gaidara, 49), e-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru

Dynamic method with different concentrations of ammonia from 5% by weight. up to 25% wt., ammonium chloride 50-180 g / l, a different ratio of T: L 1:10-1:15 and time of the leaching process 0.5-4 hours to determine the maximum conditions of extraction of non-ferrous metals, zinc. The accuracy of the results when tested copper smelting slag, he in turn is a waste of metallurgical production. The results are a convergence systematic error does not exceed 0.15%. The optimum concentration of the leaching solution are found, graphical differentiation of the kinetic curves determined the rate constant for recovery of zinc from the slag. The increase in the degree of extraction of zinc compounds with increasing concentrations of ammonia. The slag after the leaching can be used for reception the lead, and iron can be used in the construction industry.

Keywords: Copper slag, aqueous ammonia, ammonium chloride, extraction, extent leaching of, rate constant.

Введение

Одним из видов техногенных отходов, утилизация которых служит необходимым условием сбережения природных ресурсов, являются шлаки плавки цветных металлов. Их масса имеет порядок 10^7 т/год. Цинк из шлаков из-за его экономической ценности и для предотвращения разрушения футеровки аппаратуры, используемой на дальнейших этапах утилизации шлаков, следует извлекать на первой стадии переработки [3]. Для этой цели достаточно эффективна обработка шлака совместным раствором аммиака и NH_4Cl в воде.

Цель исследования

Исследовать влияние на степень извлечения цинка из шлаков медной плавки состава аммиачно-аммонийного раствора, определив условия максимального извлечения цинка.

Метод исследования

Высокая эффективность совместных водных растворов аммиака и NH_4Cl в воде для селективного выщелачивания цинка и меди из твёрдых материалов установлена ранее [7]. В эксперименте выщелачивание вели в мельнице мокрого помола аммиачно-аммонийным раствором при содержании аммиака в аммиачной воде 5, 10, 15, 20, 25% масс., NH_4Cl – от 50 до 180 г/л. В отдельных сериях опытов при 298 К изучено влияние концентраций аммиака и NH_4Cl , отношения Т : Ж, времени выщелачивания на степень извлечения цинка из шлака. Навеску шлака массой 20 г загружали в барабан мельницы с залитой аммиачной водой известной концентрации, объём которой соответствовал планируемому для данного опыта значению Т : Ж; в отдельных опытах в тот же барабан загружали расчётное количество NH_4Cl . После выщелачивания в течение намеченного времени опыта расфилтровывали суспензию и в фильтрате определяли концентрацию цинка методом трилонометрии [5].

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{a \cdot T \cdot 250 \cdot 100}{20 \cdot m}, \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{C_{\text{Zn}} \cdot 0,001}{V \cdot m \cdot C}, \quad (2)$$

C_{Zn} – содержание цинка в фильтрате, г/л; Т – титр раствора трилона Б, равный 0,00327 г; а – объём раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл; 20 – объём пробы, взятой на титрование, мл; V – объём жидкой фазы в барабане мельницы, л; m – масса навески шлака, г; C – содержание цинка в шлаке, % масс. по данным заводских анализов.

Результаты исследований

В серии опытов получены данные, характеризующие скорость извлечения цинка от времени извлечения и концентрации аммиака в растворе (рис. 1). Показанные на рис. 1 кинетические кривые позволяют путём графического дифференцирования скорость выщелачивания в данный момент времени и среднюю скорость выщелачивания – V за время Δt при приращении концентрации цинка в растворе на величину ΔC_{Zn} [1].

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (3)$$

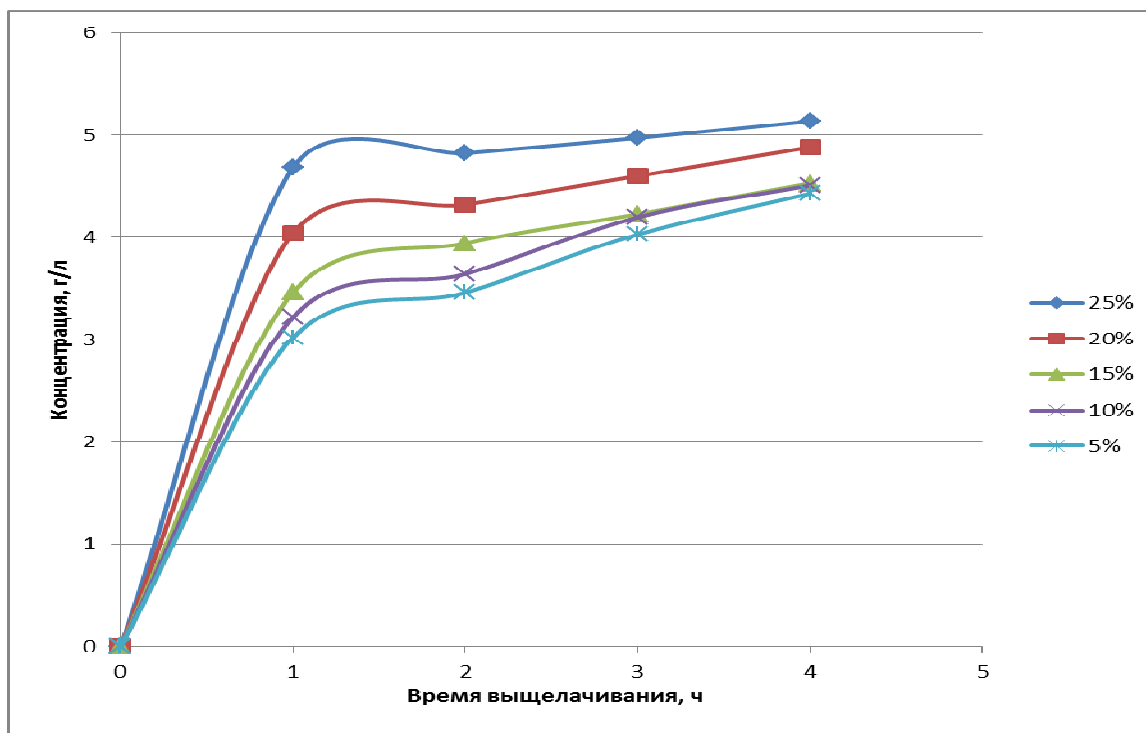


Рисунок 1 - Кинетические кривые

Из рисунка 1 видно, что за первый час выщелачивания происходит основной прирост концентрации цинка в растворе, далее значительный рост C_{Zn} в жидкой фазе при концентрации NH_3 выше 10% масс. не имеет места. Из таблицы 1, в которой приведены величина порядка реакции и константы скорости образования аммиакатов цинка при его извлечении из шлама, видно практическое постоянство константы скорости извлечения цинка из шлама аммиачной водой в области концентраций аммиака в жидкой фазе 5-10%.

Таблица 1. Кинетические данные процесса извлечения цинка из шлама

Концентрация аммиака, % масс	5	10	15	20	25
Порядок реакции	1	1	1	1	1
Константа скорости, моль/сек	0,74	0,75	0,74	0,75	0,75

Основные результаты эксперимента по определению степени извлечения цинка при различном составе экстрагирующего раствора и значениях $T : Ж$ представлены на рис. 2–4.

Из графиков рисунка 2 видно, что степени извлечения цинка возрастают с ростом концентрации аммиака в растворе, по крайней мере, для концентраций NH_3 5–20% масс. Максимальное значение степени выщелачивания цинка 25%-ной аммиачной водой за 30 минут составило 63,2%, минимальное значение для 5%-ной аммиачной воды равно 40,8%. Те же величины для раствора, содержащего 20 и 25% масс. аммиака, незначительно отличаются, почти совпадая при времени извлечения более 3 часов. Опытные данные по зависимости степени извлечения цинка от содержания NH_3 в экстрагенте показывают, что содержание NH_3 около 20% близко к оптимуму. Ранее [2] показан заметный рост давления паров NH_3 над экстрагентом и его потерь при содержании NH_3 в воде выше 20% масс.

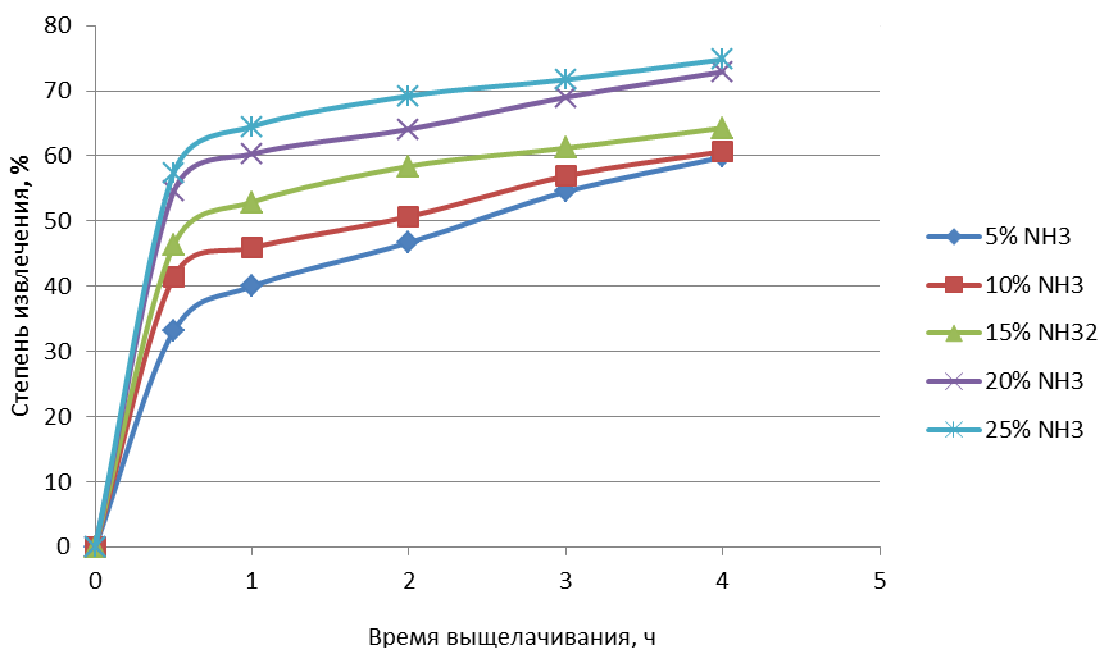


Рисунок 2 - Зависимость степени выщелачивания цинка от концентрации NH_3

Известно, что в присутствии хлорид-иона возрастает растворимость аммиакатов цинка в аммиачной воде [4; 6], что, вероятно, связано с различным значением произведений растворимости соединений $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Из рисунка 3 видно, что влияние концентрации NH_4Cl на достигаемую степень извлечения достаточно велико для практического использования, особенно для времени выщелачивания менее часа и при изменении концентрации NH_4Cl с 50 до 150 г/л. Небольшая, порядка 5%, разница в значениях степени извлечения цинка при концентрациях хлорида аммония 180 и 150 г/л доказывает, что применять растворы, содержащие более 150 г/л NH_4Cl , нецелесообразно.

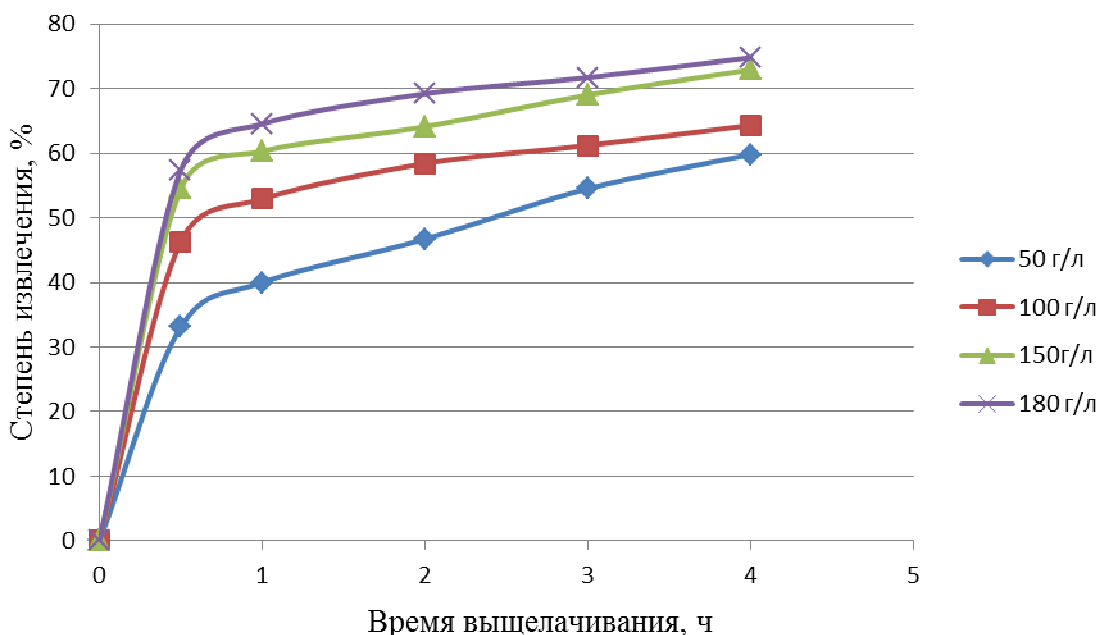


Рисунок 3 - Зависимость степени выщелачивания цинка от времени для 5% NH_3

В отдельной серии опытов изучено влияние на степень извлечения цинка величины Т:Ж в интервале 1:10 – 1:25. Результаты эксперимента представлены графиками рисунка 4. Цинк извлекали раствором, содержащим 20% масс. аммиака и 150 г/л хлорида аммония. Как показано выше, указанные концентрации компонентов близки к оптимальным.

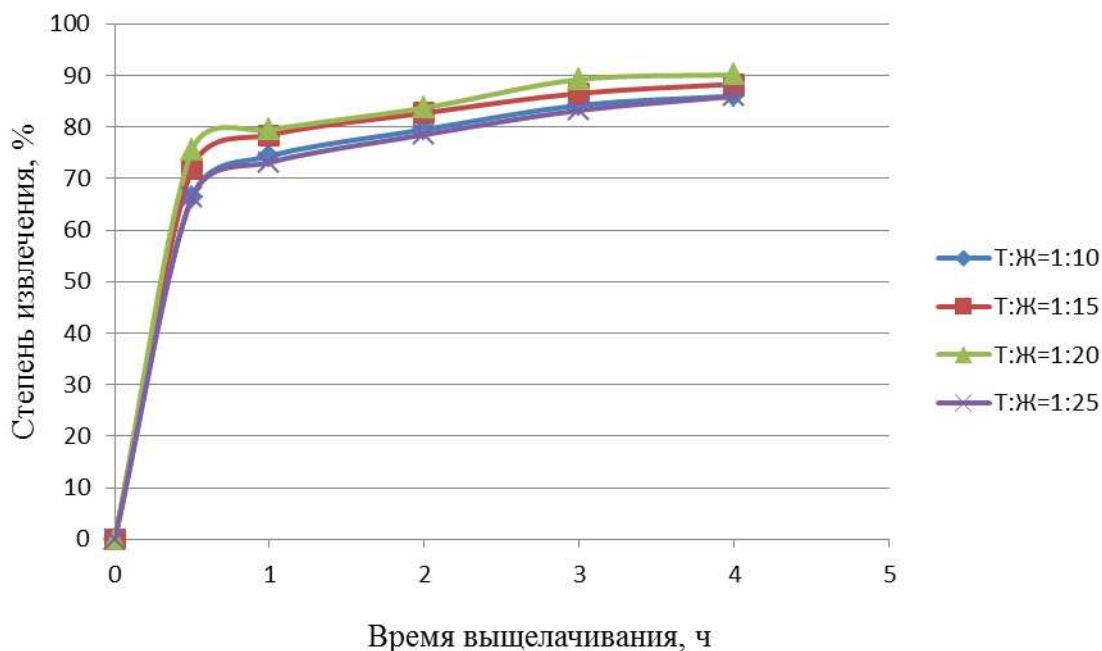


Рисунок 4 - Зависимость степени выщелачивания цинка от времени для 25% NH_3 + 180г/л Cl^-

Из рисунка 4 видно, что в принятом интервале изменения Т : Ж эта величина в общем оказывает относительно небольшое влияние на степень перехода цинка в раствор. Всё же следует отметить, что наибольшая степень извлечения цинка (90%) достигнута в условиях опытов при Т : Ж равном 1 : 20, рекомендуемом и для промышленных условий.

Выводы

1. Изучено влияние концентрации аммиака в экстрагирующем растворе на степень извлечения цинка. Установлено, что увеличение степени извлечения соединений цинка в раствор с ростом содержания в нём аммиака наиболее существенное в интервале изменения концентраций аммиака 5 – 20% масс.
2. Степень извлечения цинка из шлака растёт с увеличением концентрации в экстрагенте хлорида аммония в интервале концентраций NH_4Cl до 150 г/л. Дальнейшее увеличение содержания NH_4Cl не оказывает существенного влияния на извлечение цинка.
3. Для значений Т:Ж 1:10 – 1:25 изучено влияние Т:Ж на извлечение цинка. При всех изученных концентрациях аммиака и NH_4Cl оптимальное значение Т:Ж равно 1:20.

4. Исследована зависимость степени извлечения цинка из шлака от времени проведения процесса. Установлено, что в условиях опыта основная масса цинка переходит в раствор в первый час, далее извлечение цинка происходит менее активно. Сделан вывод о нецелесообразности длительности процесса более двух часов. Графическим дифференцированием кинетических кривых определена константа скорости процесса извлечения цинка из шлака медной плавки.

Список литературы

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. - 3-е изд., перераб. - М. : Химия, 1971. – 456 с.
2. Никольский Б.П. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы / под ред. Б.П. Никольского. - М.-Л. : Химия, 1965. — 1005 с.
3. Экологически чистый способ комплексного извлечения цветных, редких и драгоценных металлов из руд и материалов / И.С. Гизатуллин, В.А. Гуров; ООО «Научно-производственное предприятие ГЕОТЭП», фирма «Карампекс» : пат. 2317784 Россия, МПК С22 В 3/04. -№2007121930/02; Заявлено 14.06.2007; Оpubл.27.03.2009.
4. Перетрутов А.А. Совместная растворимость оксидов меди и цинка в аммиачно-аммонийных растворах / П.П. Ким, А.А. Перетрутов, М.Н. Чубенко, Ю.И. Якунин // Журн. физической химии. - 2009. – Т. 83. - 1594 с.
5. Перетрутов А.А. Физико-химические основы и технологические принципы извлечения соединений цинка и меди аммиачно-аммонийной экстракцией : автореф. дис. ... док. н. 02.00.04. - Н. Новгород, 2010. – 38 с.
6. Перетрутов А.А. Физико-химические свойства эвтонических водных растворов тетрааммиакатов цинка и меди при 293-323 К / П.П. Ким, А.А. Перетрутов, М.Н. Чубенко. // Журн. физической химии. - 2009. – Т. 83. - 1998 с.
7. Филов В.И. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-VIII групп. Т. 1 : справ. - Л. : Химия, 1989. - 592 с.

Рецензенты:

Когтев С.Е., д.т.н., профессор, директор по развитию производства, ООО «Синтез ПКЖ» г. Дзержинск.

Казанцев О.А., д.х.н., профессор, профессор кафедры «Технология органических веществ», Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород.