

УДК 546.05

Переработка цинксодержащих руд хлораммонийным методом

Борисов В.А., Крайденко Р.И.¹

Томский политехнический университет

www.ftortechology.ru

Реферат. Разработан и лабораторно апробирован хлораммонийный способ переработки цинксодержащих руд с выделением ценных компонентов в концентраты. Преимуществом разработанного способа является невысокая температура ведения процессов и возможность регенерации используемых агентов.

Ежегодно в мире в результате коррозии безвозвратно теряется 10 – 15 % произведённого черного металла [1]. Более половины добываемого цинка используется для защиты от коррозии. По разведанным запасам цинковых руд Россия занимает первое место (17 % от общемировых), но добыча цинковых руд и производство металлического цинка составляет 1,7 % мирового [2]. Это связано с низким качеством добываемого сырья – среднее содержание цинка – 3,9 – 4,7 %, для богатых руд характерно – 15,3 %. Отечественные производители испытывают дефицит сырья. В 2006 г. в страну ввезено 69,4 тыс. т. цинка в концентратах [2]. Среднее содержание свинца в российских рудах составляет 1,0 – 1,3 % (5,0 – 7,7 % для богатых руд). Цинковые и свинцово – цинковые руды относятся к смешанным труднообогатимым типам руд.

Существующие способы переработки свинцовых и свинцово – цинковых руд [3] не обеспечивают комплексности переработки сырья, хвосты обогащения содержат 10 – 30 % [4] не извлечённых ценных компонентов. Технологические

¹ 634050 Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Физико-технический факультет ТПУ, Крайденко Р.И. 8 9039528252
Kraidenko@phtd.tpu.ru

процессы протекают при температурах выше 1000 °С, данные способы энергозатратны и многостадийны. При переработке цинксо­держающих руд образуется диоксид серы, загрязняющий атмосферу. Существует необходимость разработки экономичного и эффективного способа переработки цинковых руд.

Для переработки руд редких элементов используются методы хлорной металлургии [5]. Для переработки руд цветных металлов более широкое применение нашли методы хлоридовозгонки [6], которые применяются на предприятиях цветной металлургии, в частности на Новосибирском оловянном комбинате [7].

Хлораммонийный способ выделения ценных компонентов из руд [8], совмещает в себе стадии химического обогащения и переработки руды. Хлорид аммония при стандартных условиях – твёрдое не токсичное вещество, при температуре выше 190 °С реагирует с оксидами и сульфидами различных металлов, не взаимодействует с оксидами кремния и алюминия.

В работе изучались закономерности гидрохлорирования оксидов цинка и железа (III), сульфидов свинца, цинка и железа (II). Показана возможность извлечения соединений свинца и цинка из смешанной свинцово – цинковой руды хлоридом аммония, последующего их разделения и отделения от примеси железа.

Таблица 1. Состав цинксо­держающей руды.

	PbS	ZnS	FeS	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + SiO ₂
Содержание, %	7,6	4,3	12,7	1	72

Термодинамические расчёты вероятности взаимодействия хлорида аммония с макрокомпонентами цинксо­держающей руды показали, что процесс гидрохлорирования ZnO начинает при 242 °С, FeS – 272°С, PbS – 314°С; гидрохлорирование ZnS и Fe₂O₃ в интервале температур 30 – 530 не протекает. При расчётах учитывалось, что хлорид аммония при 338 °С разлагается на аммиак и хлороводород.

Таблица 2. Энергия Гиббса реакций гидрохлорирования сульфидов цинка, железа (II), свинца (II) и оксидов цинка и железа (III)

T, K	300	400	500	600	700	800
$ZnO + 2NH_4Cl = ZnCl_2 + 2NH_3 + H_2O$ (до 600 К, включительно) $ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$ (выше 600 К)						
ΔG , кДж/моль	95	50	7	-36	-41	-30
$ZnS + 2NH_4Cl = ZnCl_2 + 2NH_3 + H_2S$ (до 600 К, включительно) $ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S$ (выше 600 К)						
ΔG , кДж/моль	170	125	81	38	34	45
$FeS + 2NH_4Cl = FeCl_2 + 2NH_3 + H_2S$ (до 600 К, включительно) $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$ (выше 600 К)						
ΔG , кДж/моль	121	71	22	-27	-37	-31
$Fe_2O_3 + 6NH_4Cl = 2FeCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$ (до 600 К, включительно) $Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$ (выше 600 К)						
ΔG , кДж/моль	507	374	244	116	104	138
$PbS + 2NH_4Cl = PbCl_2 + 2NH_3 + H_2S$ (до 600 К, включительно) $PbS + 2HCl = PbCl_2 + H_2S$ (выше 600 К)						
ΔG , кДж/моль	123	79	37	-6	-9	3

Были проведены термогравиметрический и дифференциально-термический анализы взаимодействия сульфидов свинца, цинка и железа (II) и оксидов цинка и железа (III) с хлоридом аммония. Эксперименты проводились на совмещённом ТГА/ДСК/ДТА анализаторе марки SDT Q600 в интервале температур 20 – 600°C, в токе атмосферного воздуха, при скорости нагрева 5°/мин в корундовых тиглях. Из-за присутствия в воздухе влаги хлориды металлов начинают пирогидролизироваться при температуре выше 400 °С.

Для термического анализа использовались смеси, состоящие из 0,50 г исследуемого вещества и двукратного избытка хлорида аммония от стехиометрически необходимого для реакций:

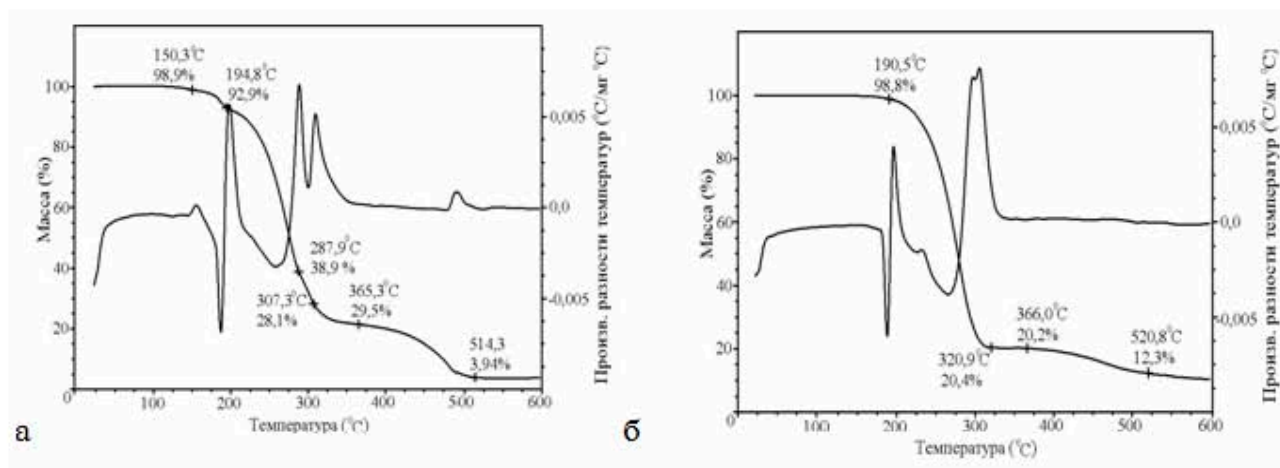
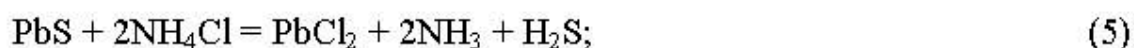
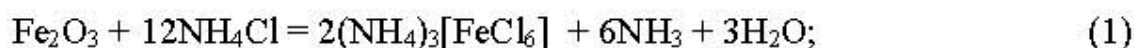


Рис. 1. Термический анализ взаимодействия оксида (а) и сульфида (б) цинка с хлоридом аммония

По данным термогравиметрического анализа при температуре 150 °С начинается твердофазное взаимодействие между оксидом цинка и NH_4Cl , в результате реакции образуется комплекс – $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$. До температуры 288 °С отщепляется часть NH_4Cl , образуется комплекс состава $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$. При температуре 307 °С происходит разложение $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$ до комплекса состава $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$, возгоняющегося в интервале температур от 365 ° до 514 °С.

Сульфид цинка начинает взаимодействовать с NH_4Cl при температуре 190 °С. До 320 °С отщепляется часть NH_4Cl и происходит реакция образования комплекса $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$, который возгоняется при температуре выше 365 °С. При температуре выше 515 °С происходит пиролиз остатка до оксида цинка.

На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции хлорирования оксида цинка хлоридом аммония:

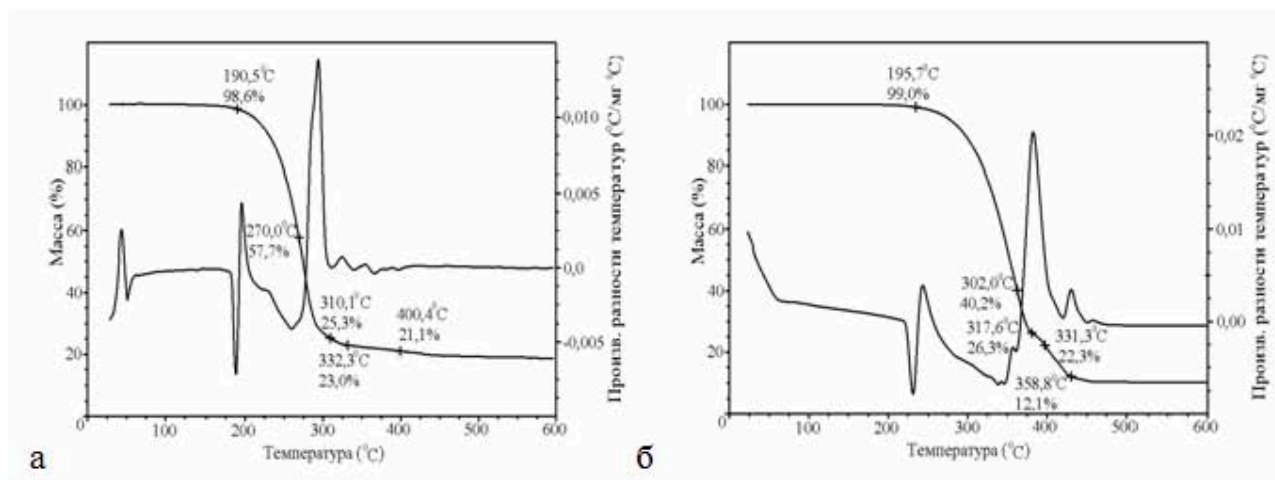
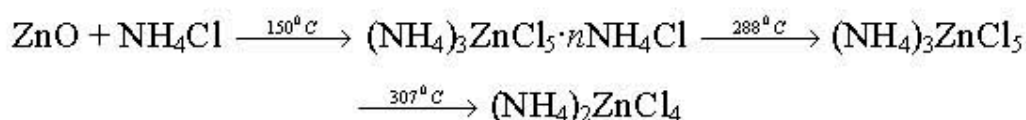
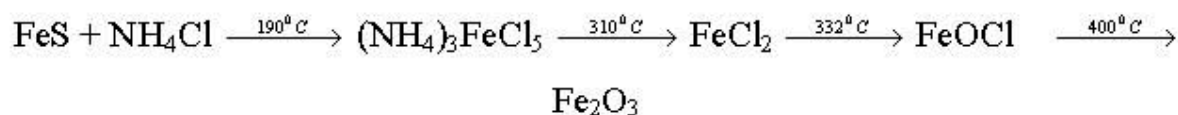


Рис. 2. Термический анализ взаимодействия оксида железа (III) (а) и сульфида железа (II) (б) с хлоридом аммония

При 190°C оксид железа взаимодействует с NH_4Cl образуя комплекс $\text{NH}_4\text{FeCl}_4 \cdot n\text{NH}_4\text{Cl}$, сульфид железа – $(\text{NH}_4)_3\text{FeCl}_5$. При последующем нагревании происходит разложение первоначальных комплексов. NH_4FeCl_4 разлагается до FeCl_3 при 330°C с последующим пирогидроллизом до оксида железа. $(\text{NH}_4)_3\text{FeCl}_5$ начинает разлагаться при 270°C и образуется хлорид железа FeCl_2 . При 332°C FeCl_2 подвергается пирогидроллизу с одновременным окислением и образованием оксихлорида железа (III). Оксихлорид железа (III) при 400°C переходит в оксид трёхвалентного железа.

На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции хлорирования сульфида железа (II) хлоридом аммония:



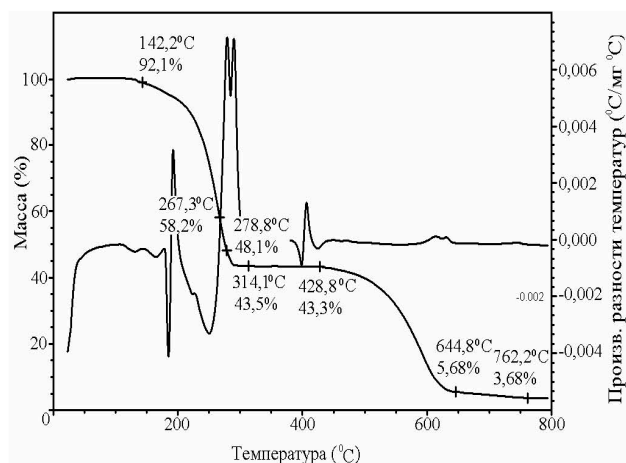
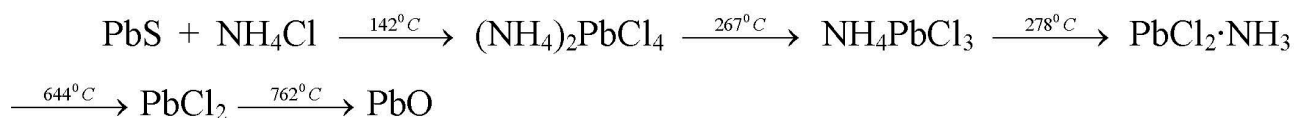


Рис. 3. Термический анализ взаимодействия сульфида свинца с хлоридом аммония

Сульфид свинца начинает хлорироваться при 142 °С с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_4$. При температуре 267 °С $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_4$ разлагается до NH_4PbCl_3 , который при температуре 278 °С разлагается до $\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_3$. При температуре 429 °С начинается процесс сублимации $\text{PbCl}_2 \cdot \text{NH}_3$. При 762 °С происходит разложение оставшегося продукта и его пиролиз до PbO .

На основании термических анализов можно представить следующую последовательность протекания реакции хлорирования сульфида свинца хлоридом аммония:



Для определения лимитирующих стадий процессов гидрохлорирования сульфидов свинца, цинка и железа (II) и оксидов цинка и железа (III) провели кинетические исследования методом непрерывного взвешивания реагирующей массы. Экспериментальные данные взаимодействия FeS , ZnS , ZnO и Fe_2O_3 с NH_4Cl описываются уравнением сокращающейся сферы, для PbS – уравнением Яндера.

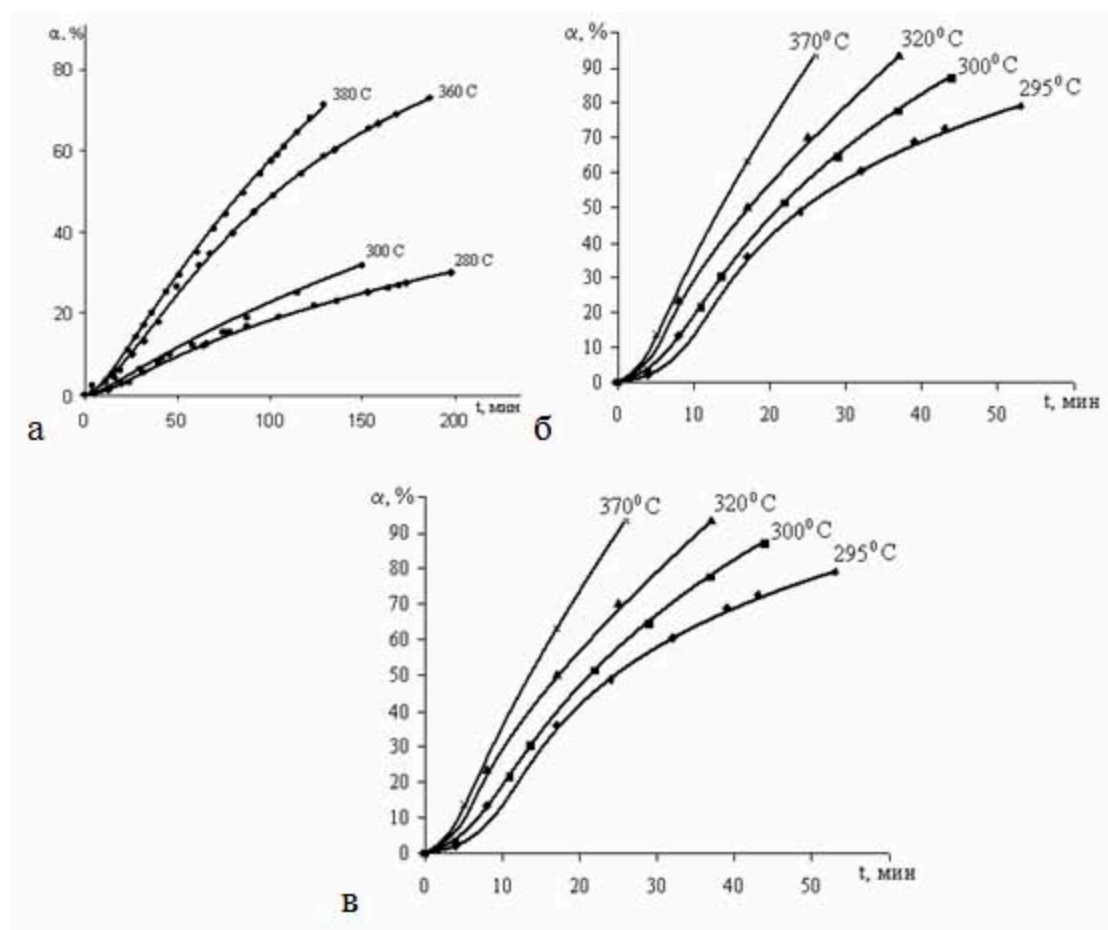


Рис. 4. Зависимости степени реагирования от времени для процессов гидрохлорирования оксидов железа (а), цинка (б) и сульфида свинца (в)

Энергия активации процесса гидрохлорирования оксида железа (Ш) составила 41,6 кДж/моль, оксида цинка – 42,5 кДж/моль, сульфида свинца – 51,3 кДж/моль. Процессы лимитируются кинетикой химической реакции. Способ ускорения процессов – повышение температуры

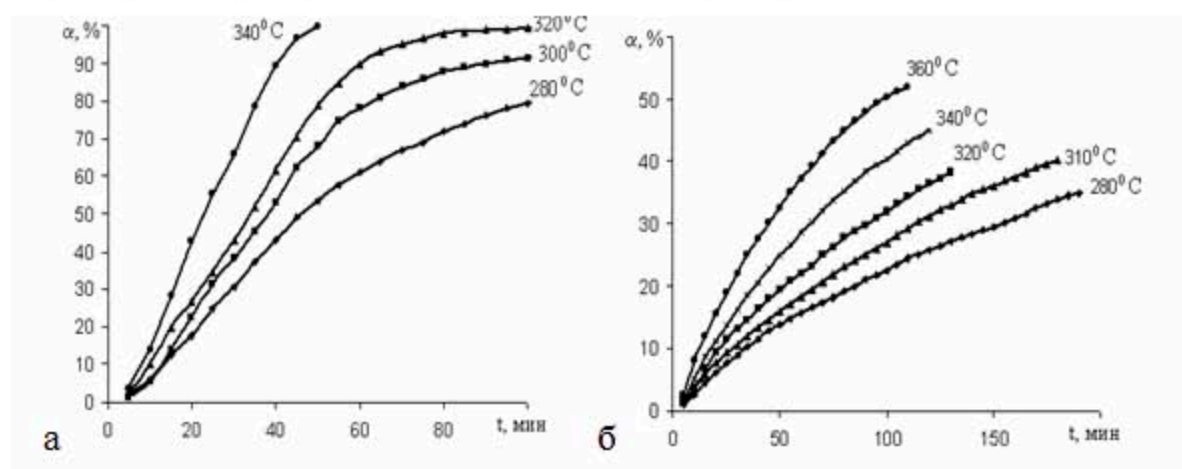


Рис. 5. Зависимости степени реагирования от времени для процессов гидрохлорирования сульфидов железа (а) и цинка (б)

Энергия активации процесса взаимодействия сульфида железа (II) с хлоридом аммония составила 28,0 кДж/моль, сульфида цинка – 35,6 кДж/моль. Процесс лимитирует как диффузия, так и кинетика химической реакции, это предполагает влияние не только температуры, но и интенсивности перемешивания реакционной массы на скорость химической реакции.

На основании результатов термодинамических расчётов, термогравиметрических анализов и кинетических исследований была предложена и экспериментально подтверждена технологическая последовательность операций переработки цинксодержащих руд.

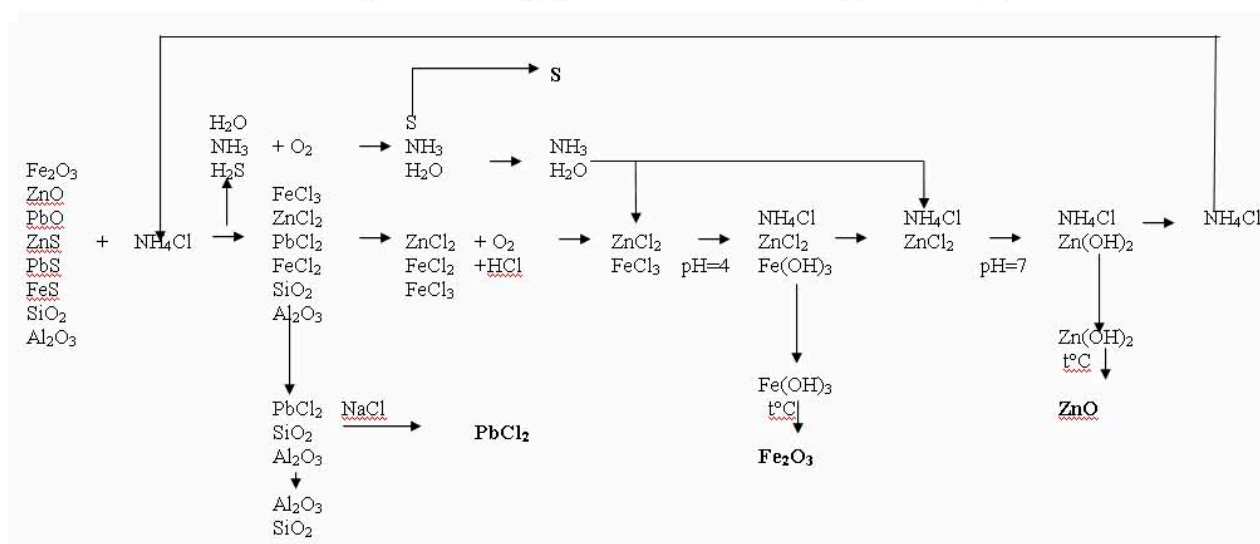


Рис. 6. Технологическая схема хлораммонийной переработки свинцово – цинковой руды

Сульфидную свинцово – цинковую руду смешивали с 130 % хлорида аммония от стехиометрического необходимого для реакций 1 – 5, нагревали до 300 °С и выдерживали при данной температуре в течение 2 часов. Образовавшуюся смесь хлоридов, Al_2O_3 и SiO_2 выщелачивали водой. FeCl_2 и ZnCl_2 переходили в раствор, PbCl_2 , Al_2O_3 и SiO_2 оставались в твёрдом виде и отделялись фильтрованием. Полученный раствор окисляли избытком перекиси водорода при нагревании. pH раствора довели аммиачной водой до 4, осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отфильтровывали. pH фильтрата довели аммиачной водой до 7, твердый $\text{Zn}(\text{OH})_2$ отфильтровывали. Осадки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ высушивали и прокаливали до постоянной массы, получая соответствующие оксиды.

Фильтрат упаривали, а выкристаллизовавшийся хлорид аммония использовали для переработки следующей партии руды. Осадок, содержащий не прореагировавшую основу руды и $PbCl_2$, подвергали выщелачиванию раствором $NaCl$ с концентрацией 310 г/л при температуре 90 °С. Полученную суспензию фильтровали, фильтрат упаривали, при этом выпадали кристаллы $PbCl_2$.

Железо извлекается из смеси в виде оксида на 95 %, а цинк на 97 %. Свинец извлекается в виде хлорида на 95 %.

Выводы

1. Термодинамические расчёты показали, что процесс гидрохлорирования оксида цинка начинается при температуре 242°С, сульфида железа (II) – 272°С, сульфида свинца – 314°С; сульфид цинка и оксид железа (III) не подвергаются процессу гидрохлорирования в исследуемом интервале температур.

2. Согласно результатам термогравиметрических анализов – сульфиды железа (II) и цинка и оксид железа (III) начинают хлорироваться при температуре 190°С; оксид цинка и сульфид свинца начинают хлорироваться при температуре 150°С. В результате реакции образуются хлорметаллаты аммония.

3. Кинетическими исследованиями установлено, что зависимость степени превращения от времени при различных температурах для процесса гидрохлорирования оксидов и сульфидов металлов хлоридом аммония описываются уравнениями:

$$\text{для оксида железа (III): } \alpha = 1 - \left(1 - 0,09 \cdot e^{-\frac{41600}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3;$$

$$\text{для сульфида железа (II): } \alpha = 1 - \left(1 - 0,026 \cdot e^{-\frac{28000}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3;$$

$$\text{для оксида цинка: } \alpha = 1 - \left(1 - 1,29 \cdot e^{-\frac{42500}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3;$$

для сульфида цинка: $\alpha = 1 - \left(1 - 0,071 \cdot e^{\frac{35600}{8,31 \cdot T} \cdot \tau} \right)^3$;

для сульфида свинца: $\alpha = 1 - \left(1 - (1,28 \cdot e^{\frac{51300}{8,31 \cdot T} \cdot \tau})^{0,5} \right)^3$.

4. Разработана и апробирована технологическая последовательность химических операций переработки цинксодержащих руды с использованием в качестве вскрывающего агента хлорида аммония. Степень извлечения железа составила на 95 %, цинка – 97 %, свинца – 95 %.

Литература

1. Андреев И.Н. Введение в коррозиологию. – Казань: Издательство Казанского государственного технического университета, 2004. – 140 с.
2. <http://www.mineral.ru/Facts/russia/113/122/zink.pdf>
3. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.5/ Ред – кол.: Шолле В.Д. (зав. ред) и др. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1998. – 783 с.
4. Гудима Н.В., Шейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. М. Металлургия, 1975.
5. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. – М.: Металлургия, 1970. – 344 с.
6. Евдокимов В.И. Химическая возгонка. – М.: Знание, 1984, – 64 с.
7. Патент РФ № 1776065. Способ обогащения оловосодержащего полиметаллического сырья. Евдокимов В.И., Дутельный А.П., Кузнецов Л.Н., Яцковский А.М., Топтыгина Г.М., Корюков Ю.С., Некрасов В.И., Зыкус М.Ю., Муркин В.А., Березинский В.Н.; 27.09.1996
8. Крайденко Р.И. Выделение ценных компонентов из медно-никелевого концентрата хлороаммонийным методом // Химическая промышленность сегодня 2008 № 11 с. 13-17.