

УДК 546.05

# ПЕРЕРАБОТКА ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ РУД ХЛОРАММОНИЙНЫМ МЕТОДОМ

**Борисов В.А., Крайденко Р.И.**

Томский политехнический университет

ХЛОРИД АММОНИЯ, ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ, КОНЦЕНТРАТЫ.

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

Thermodynamic probability of interaction of a ammonium chloride with macro- zinc-containing ore: zinc oxide (II) and iron (III), iron sulfides (II), lead (II) and zinc (II) are calculated. Mechanisms of interaction of ammonium chloride with macro-zinc-containing ore are defined by methods of terimogravimetry and differential scanning calorimetry. Limiting stage of interaction with macro-ammonium chloride zinc-containing ore is installed. Technological sequence of processing of zinc-containing ore by hlorammoniynym method is developed. The degree of extraction of iron was 95%, zinc - 97%, lead - 95%.

Ежегодно в мире в результате коррозии безвозвратно теряется 10–15 % произведённого чистого 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 процессы протекают при температурах выше 1000 °С, данные способы энергозатратны и многостадийны. При переработке цинкодержащих 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.

Термодинамические расчёты вероятности взаимодействия хлорида аммония с макрокомпонентами цинкодержащей руды показали, что процесс гидрохлорирования ZnO начинает при 242 °С, FeS – 272 °С, PbS – 314 °С; гидрохлорирование ZnS и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур 30 – 530 не проте-

Таблица 1. Состав цинксо­дер­жа­щей руды.

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

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

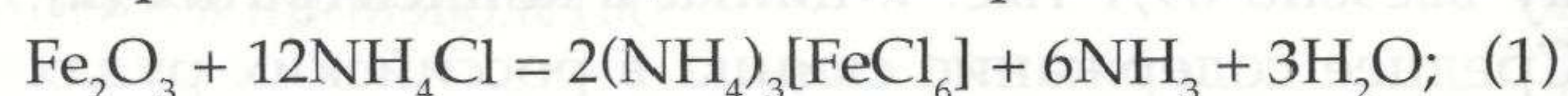
T, K	300	400	500	600	700	800
$ZnO + 2NH_4Cl = ZnCl_2 + 2NH_3 + H_2O$ (до 600 K, включительно) $ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$ (выше 600 K)						
ΔG, кДж/моль	95	50	7	-36	-41	-30
$ZnS + 2NH_4Cl = ZnCl_2 + 2NH_3 + H_2S$ (до 600 K, включительно) $ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S$ (выше 600 K)						
ΔG, кДж/моль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

кает. При расчётах учитывалось, что хлорид аммония при 338 °С разлагается на аммиак и хлороводород.

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 °С, 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:



По данным термогравиметрического анализа при температуре 150 °С начинается твердофазное взаимодействие между оксидом цинка и NH<sub>4</sub>Cl, в результате реакции образуется комплекс – (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZnCl<sub>5</sub>·nNH<sub>4</sub>Cl. До температуры 288 °С отщепляется часть NH<sub>4</sub>Cl, образуется комплекс состава (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZnCl<sub>5</sub>. При температуре 307 °С происходит

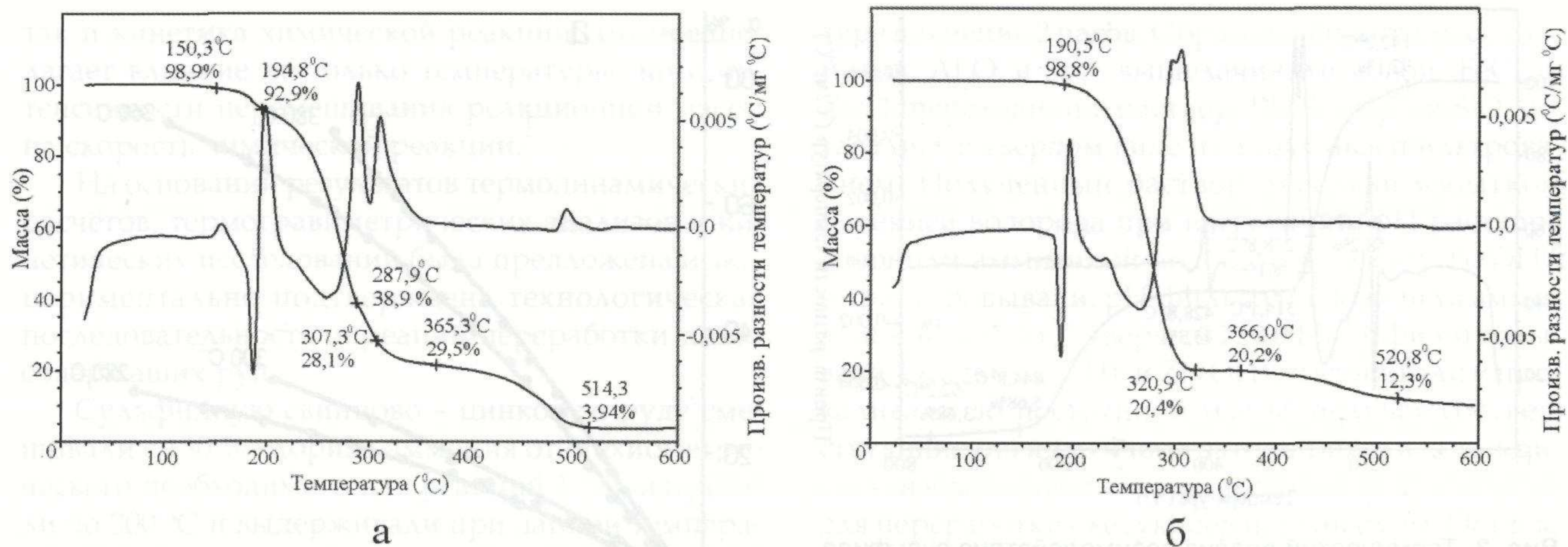


Рис. 1. Термический анализ взаимодействия оксида (а) и сульфида (б) цинка с хлоридом аммония

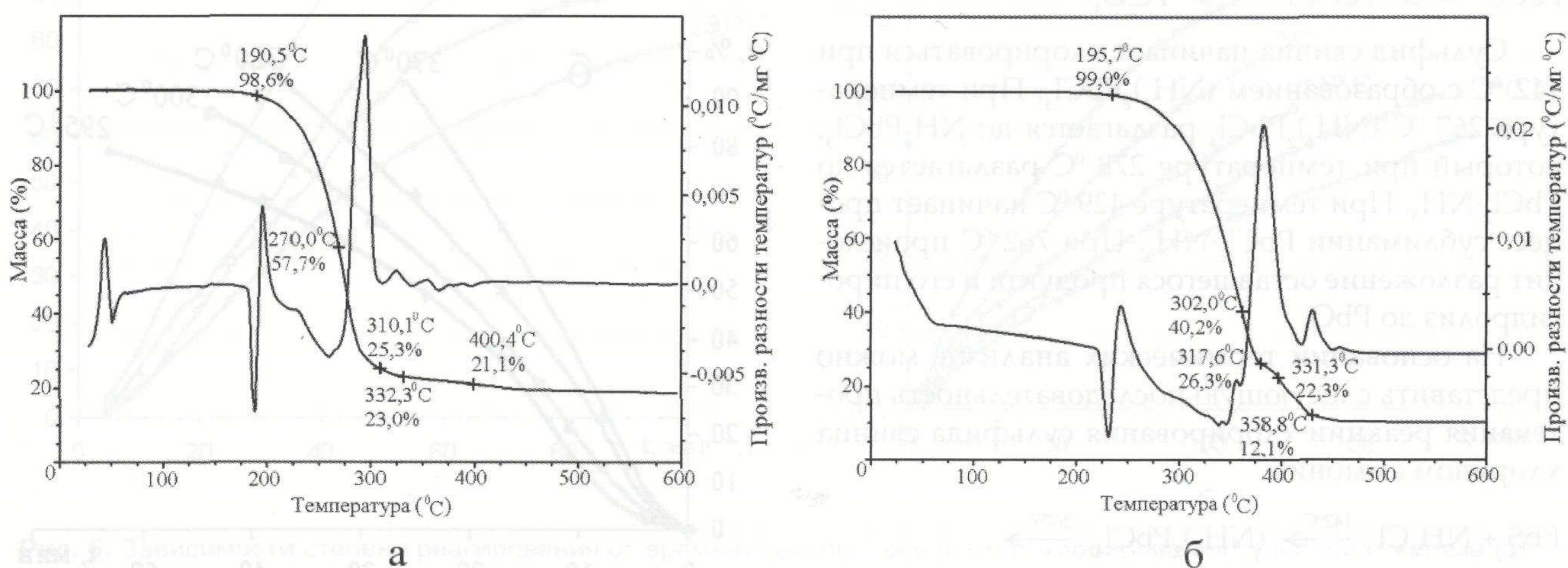
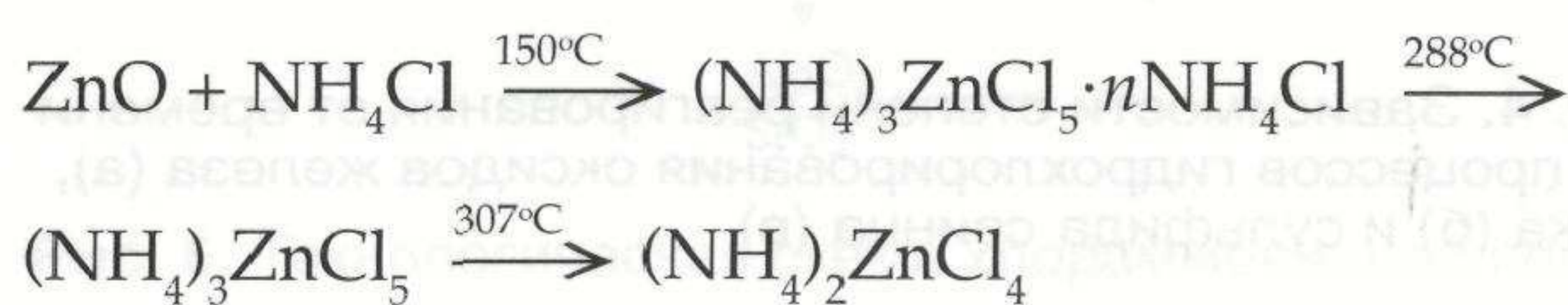


Рис. 2. Термический анализ взаимодействия оксида железа (III) (а) и сульфида железа (II) (б) с хлоридом аммония

разложение  $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$  до комплекса состава  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ , возгоняющегося в интервале температур от  $365^\circ$  до  $514^\circ\text{C}$ .

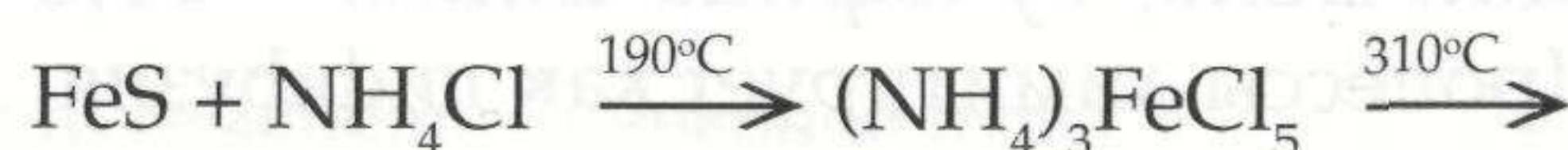
Сульфид цинка начинает взаимодействовать с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при температуре  $190^\circ\text{C}$ . До  $320^\circ\text{C}$  отщепляется часть  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и происходит реакция образования комплекса  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ , который возгоняется при температуре выше  $365^\circ\text{C}$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

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



При  $190^\circ\text{C}$  оксид железа взаимодействует с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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.  $\text{NH}_4\text{FeCl}_4$  разлагается до  $\text{FeCl}_3$  при  $330^\circ\text{C}$  с последующим пирогидролитом до оксида железа.  $(\text{NH}_4)_3\text{FeCl}_5$  начинает разлагаться при  $270^\circ\text{C}$  и образуется хлорид железа  $\text{FeCl}_2$ . При  $332^\circ\text{C}$   $\text{FeCl}_2$  подвергается пирогидролиту с одновременным окислением и образованием оксихлорида железа (III). Оксихлорид железа (III) при  $400^\circ\text{C}$  переходит в оксид трёхвалентного железа.

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



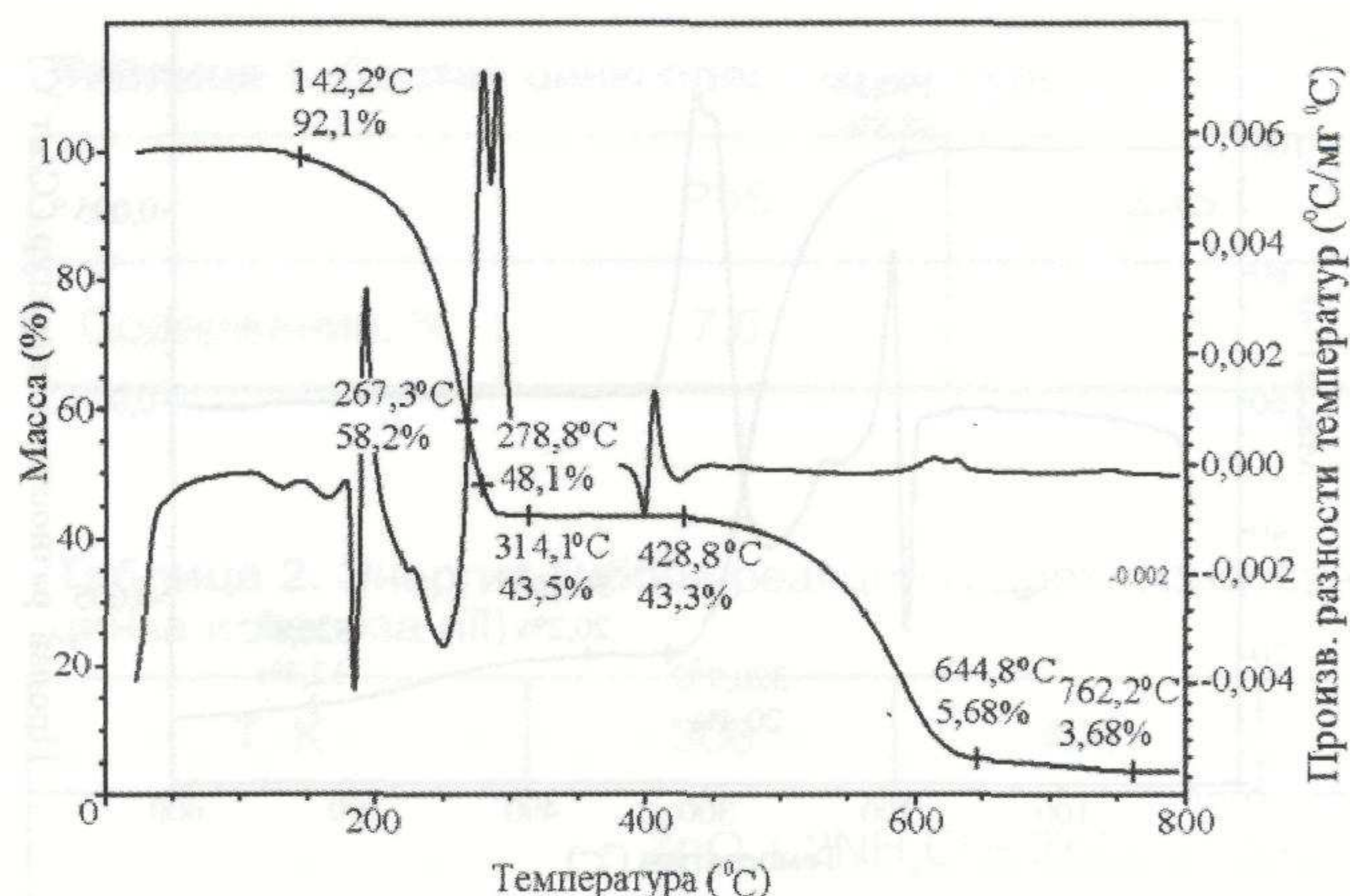
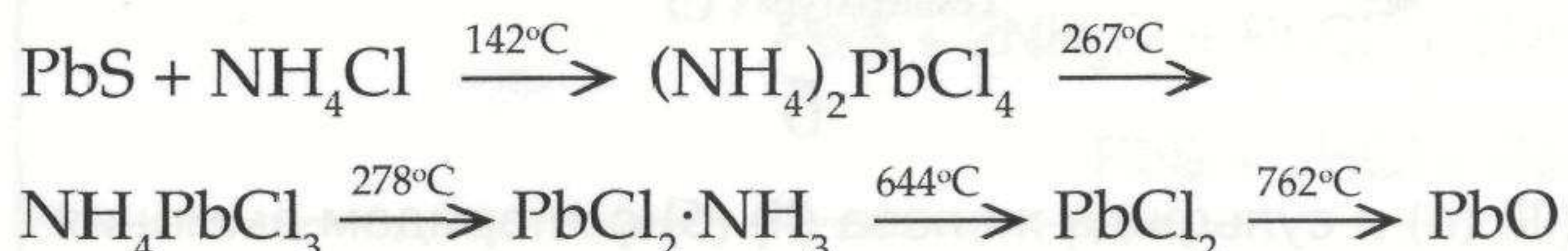


Рис. 3. Термический анализ взаимодействия сульфида свинца с хлоридом аммония



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  $\text{NH}_4\text{PbCl}_3$ , 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  $\text{PbO}$ .

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  $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  описываются уравнением сокращающейся сферы, для  $\text{PbS}$  – уравнением Яндера.

Энергия активации процесса гидрохлорирования оксида железа (III) 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.

Энергия активации процесса взаимодействия сульфида железа (II) с хлоридом аммония составила 28,0 кДж/моль, сульфида цинка – 35,6 кДж/моль. Процессы лимитируются как диффузия,

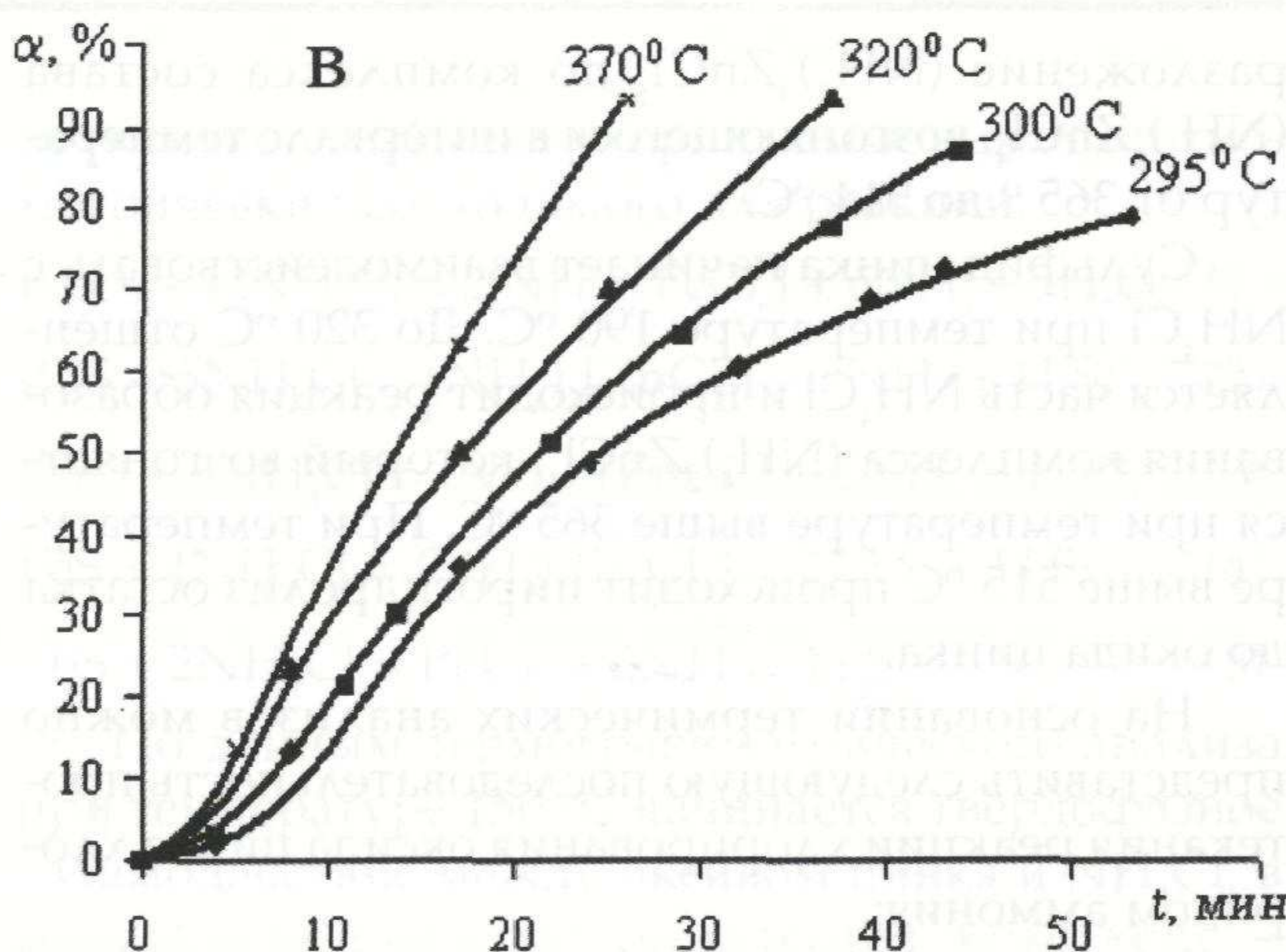
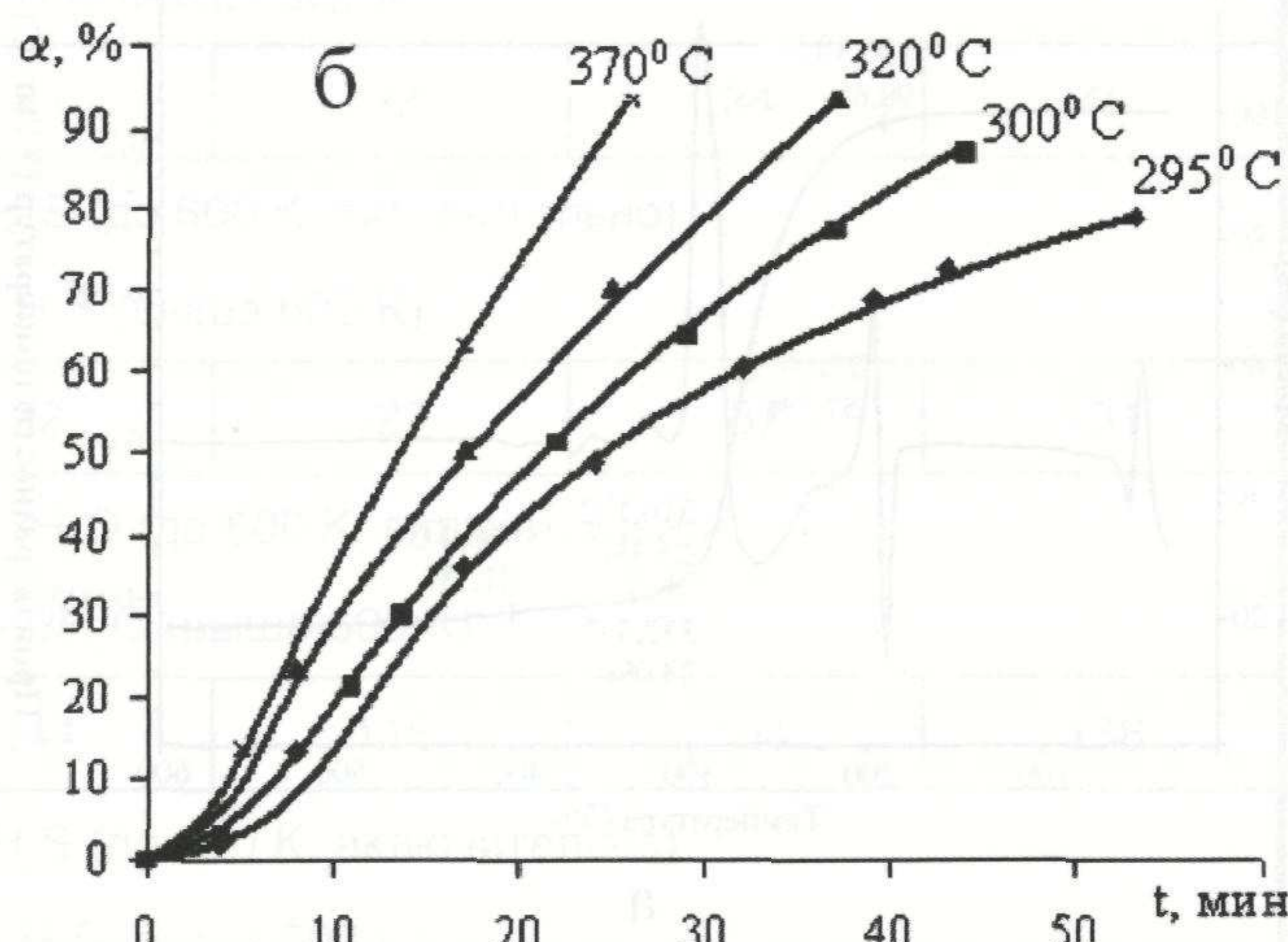
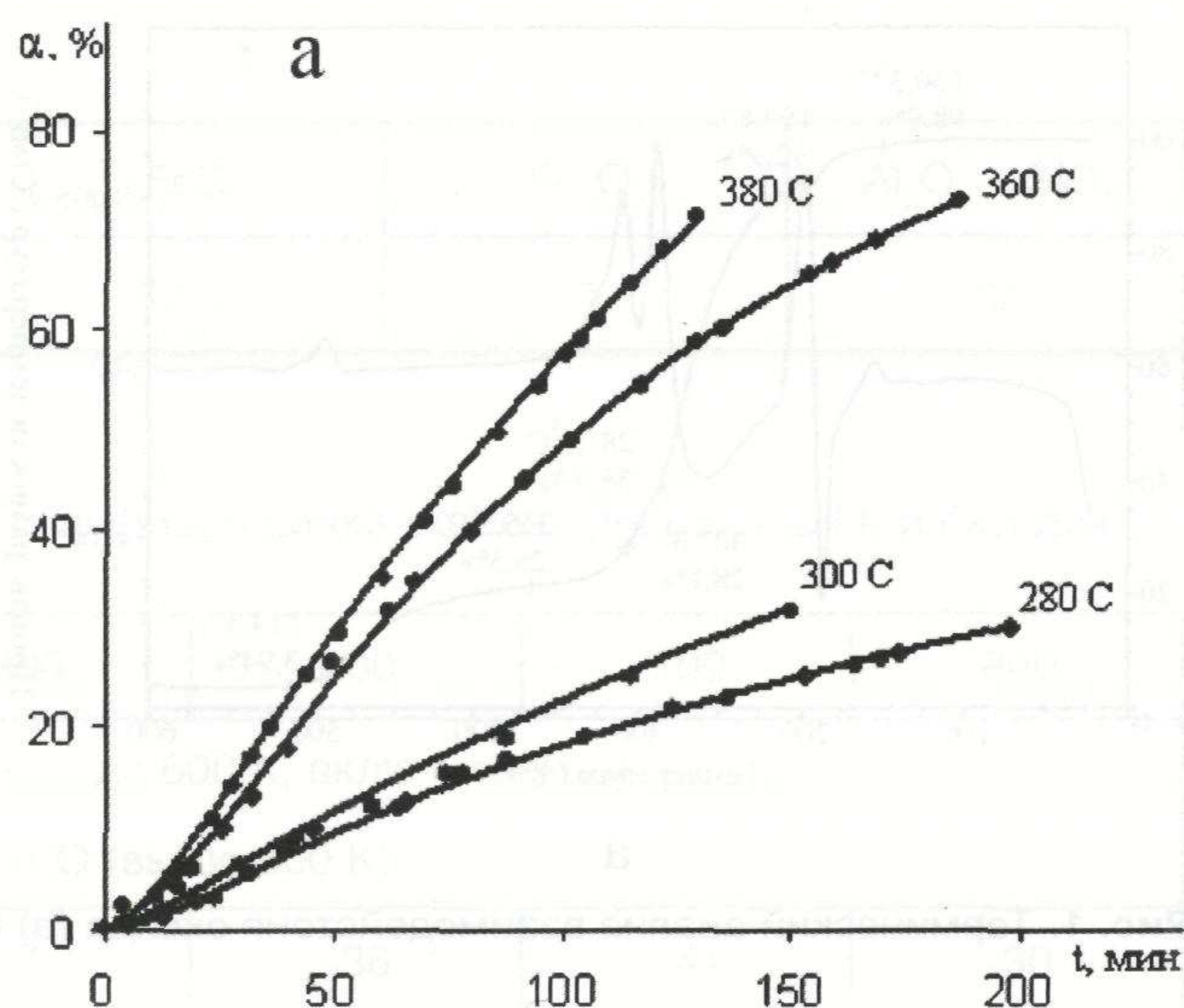


Рис. 4. Зависимости степени реагирования от времени для процессов гидрохлорирования оксидов железа (а), цинка (б) и сульфида свинца (в)

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 цинк-содержащих руд.

Сульфидную свинцово – цинковую руду смешивали с 130 % хлорида аммония от стехиометрического необходимого для реакций 1 – 5, нагревали до 300 °С и выдерживали при данной темпера-

туре 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 доводили аммиачной водой до 4, осадок  $Fe(OH)_3$  отфильтровывали. pH фильтрата доводили аммиачной водой до 7, твердый  $Zn(OH)_2$  отфильтровывали. Осадки  $Fe(OH)_3$  и  $Zn(OH)_2$  высушивали и прокаливали до постоянной массы, получая соответствующие оксиды. Фильтрат упаривали, а выкристаллизовавшийся хлорид аммония использовали для переработки следующей партии руды. Осадок,

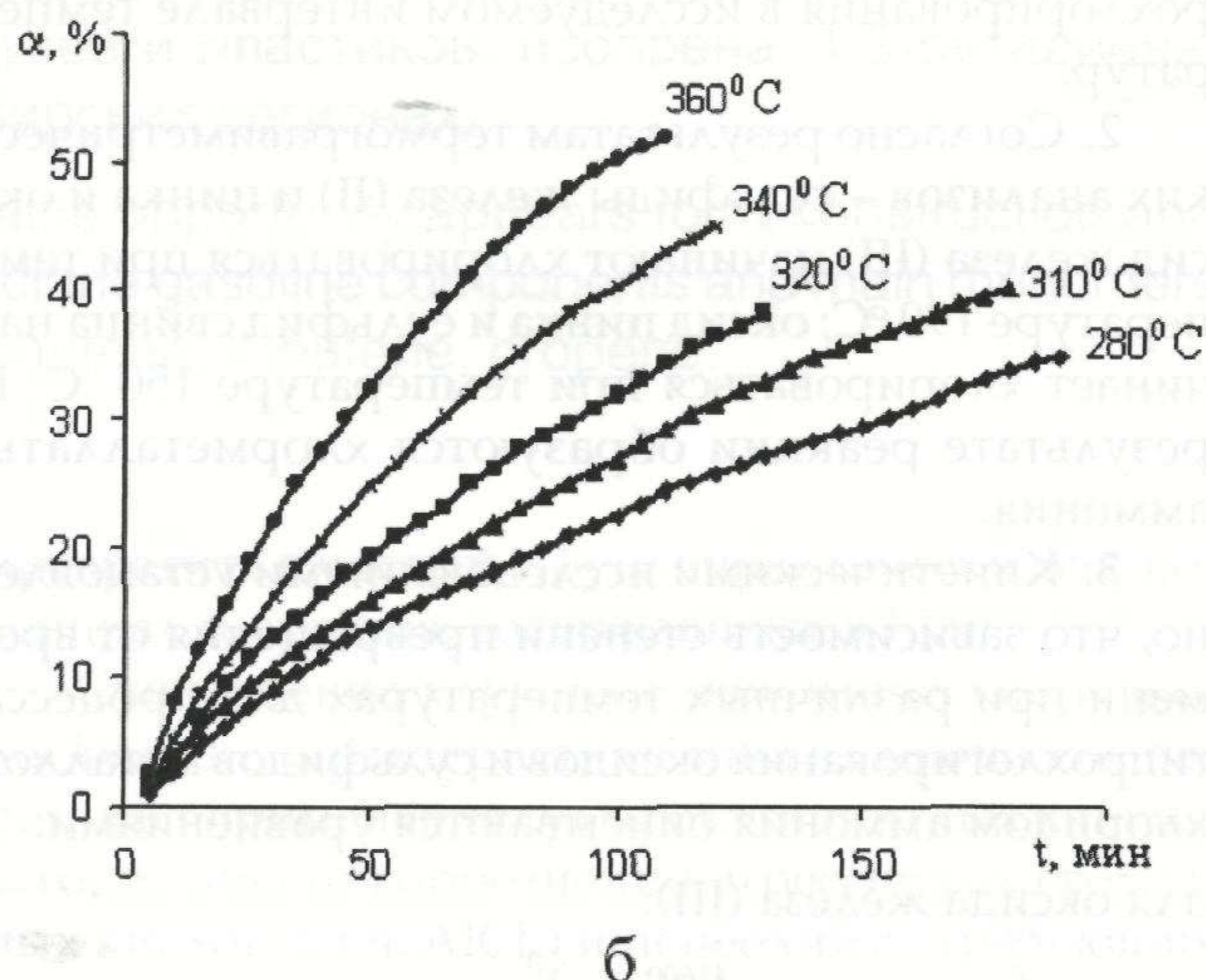
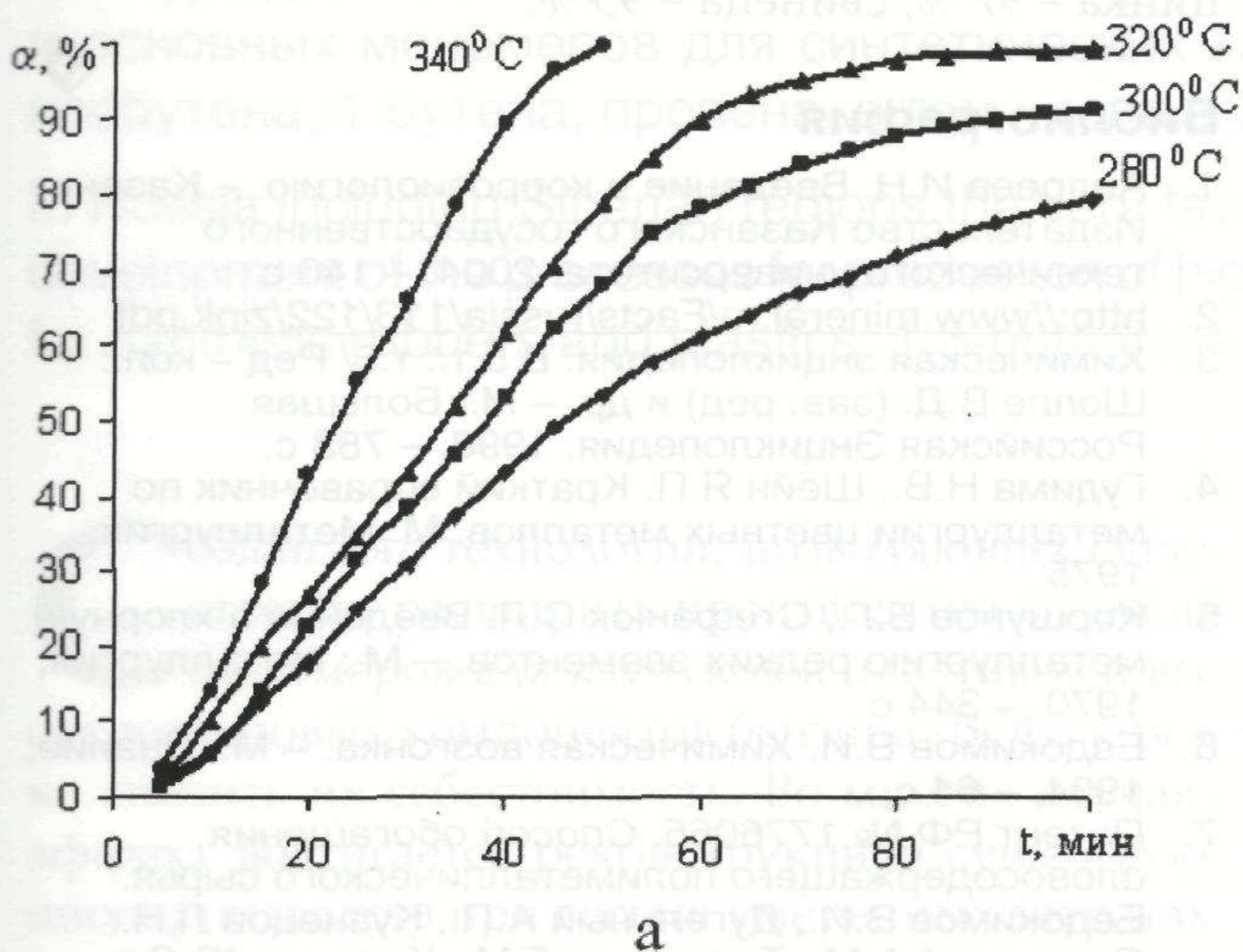


Рис. 5. Зависимости степени реагирования от времени для процессов гидрохлорирования сульфидов железа (а) и цинка (б)

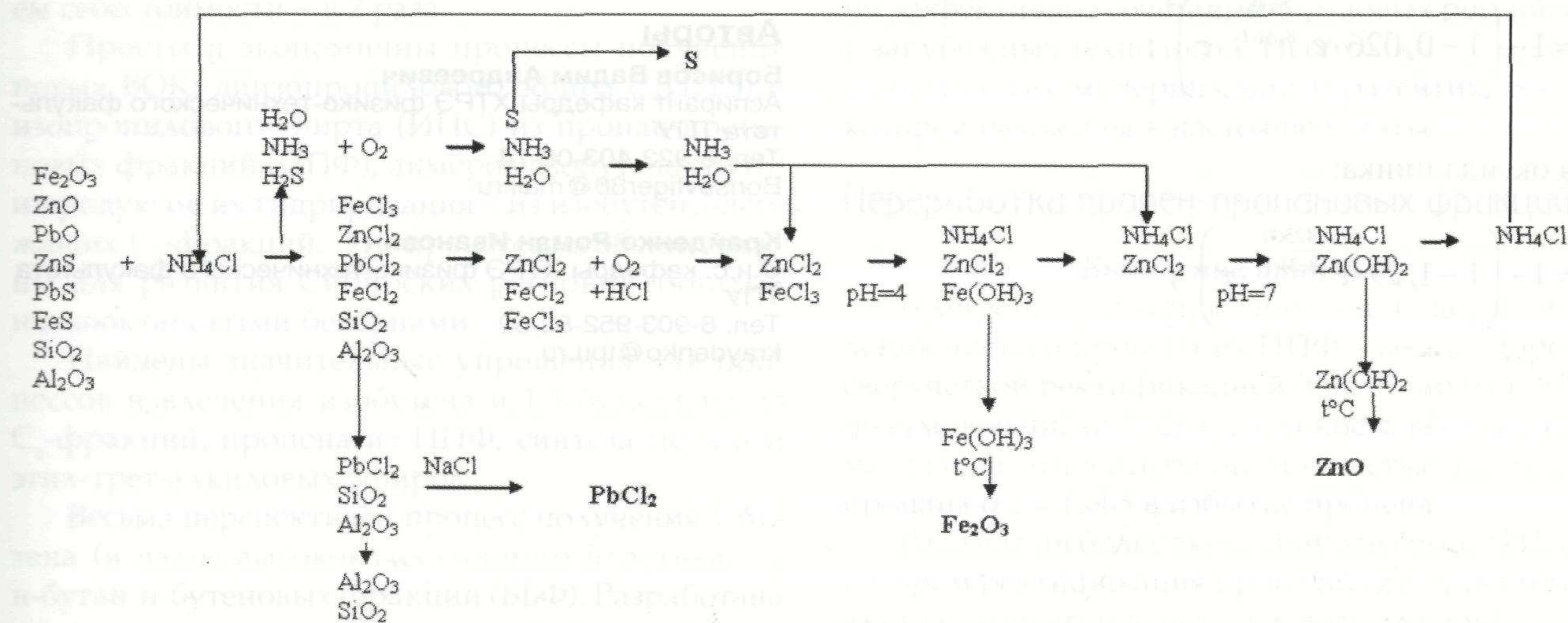


Рис. 6. Технологическая схема хлораммонийной переработки свинцово – цинковой руды

содержащий непрореагировавшую 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:

для оксида железа (III):

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

для сульфида железа (II):

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

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 %.

### Библиография

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., Дугельный 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.

### Авторы

**Борисов Вадим Андреевич**

Аспирант кафедры ХТРЭ физико-технического факультета ТПУ  
Тел. 8-923-403-09-74  
Borisovtiger86@mail.ru

**Крайденко Роман Иванович**

С.н.с. кафедры ХТРЭ физико-технического факультета ТПУ  
Тел. 8-903-952-82-52  
kraydenko@tpu.ru