

ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 661.242.8:669.334.43:669.536.22

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АММИАЧНО-АММОНИЙНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И МЕДИ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Дзержинский политехнический институт (филиал НГТУ)

Извлечение цинка и меди аммиачно-аммонийными растворами охарактеризовано термодинамическими расчетами изобарно-изотермического потенциала химических реакций образования аммиакатов. Для нахождения кинетических параметров принята модель дисперсной системы с неизменяющейся внутренней поверхностью и концентрацией ионов цинка и меди в частицах зерна пиритного огарка. Рассчитаны константы скорости, энергии активации процессов, коэффициенты регрессионных уравнений, характеризующих степени извлечения цинка и меди. Найдены оптимальные параметры выщелачивания тяжелых цветных металлов из огарка.

Ключевые слова: Огарок пиритный, аммиак водный, аммония хлорид, энергия Гиббса, степень выщелачивания, константа скорости, уравнения регрессии.

Пиритный огарок в отвалах – отход производства серной кислоты из колчедана, представляет техногенную опасность для окружающей среды [1]. В то же время пиритный огарок является ценным вторичным сырьем для черной и цветной металлургии, красного пигмента, источником цинка, меди и благородных металлов. Наиболее привлекательным способом удаления тяжелых цветных металлов из огарка является аммиачно-аммонийное выщелачивание, позволяющее извлекать цинк и медь селективно от железа. Извлечение растворимой части из твердой смеси с помощью растворителя относится к типовым процессам неорганической технологии и называется выщелачиванием или экстрагированием в системе твердое тело – жидкость [2, 3, 4]. Ему свойственны закономерности растворения физического и химического. Способность к растворению определяется величиной энергии Гиббса ΔG^0 (1):

$$\Delta G^0_{\tau} = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298}, \quad (1)$$

где ΔH^0 – интегральная теплота растворения, определяемая разностью теплоты растворения при бесконечном разбавлении и теплоты растворения при образовании насыщенного раствора; ΔS^0 – изменение энтропии в тех же условиях.

При отрицательных значениях величины энергии Гиббса вещество способно растворяться, при положительных – нет. При достижении концентрации насыщения между твердым веществом и раствором устанавливается равновесие. Концентрация насыщения указывает на емкость растворителя и влияет на скорость растворения. Скорость физического растворения пропорциональна ненасыщенности раствора ($C_0 - C$), где C_0 – концентрация насыщенного раствора при данной температуре, C – фактическая концентрация растворяемого вещества в жидкой фазе.

Для химического растворения условием перехода вещества из твердой фазы в жидкую

является отрицательная величина энергии Гиббса химической реакции (2), протекающей при этом [5]

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298} + \int_{T_{298}}^T \Delta C_p dT - \int_{T_{298}}^T (\Delta C_p/T) dT, \quad (2)$$

где ΔC_p – изменение изобарной теплоемкости в ходе реакции.

При аммиачном растворении, например, оксида меди, предположительно взаимодействие по следующей схеме (3):



Способностью к растворению в данном случае будет способность образовывать аммиачный комплекс. Расчеты показали, что энергия Гиббса реакции (3) имеет положительное значение 46,80 кДж/моль, следовательно, возможность растворения оксида меди в водном растворе аммиака при обычных условиях затруднена. Аналогично рассчитанная при стандартных условиях ΔG^0 для растворения оксида цинка в водном аммиаке составляет +45,01 кДж/моль. При температуре, превышающей стандартные условия, положительные значения энергии Гиббса возрастают: 323 К соответствует +54,66 кДж/моль, а для 353К +63,64 кДж на моль CuO и +52,04 кДж/моль и $\Delta G^0_{353} = +60,56$ кДж/моль ZnO.

Из приведенных расчетов следует, что повышение температуры при давлении, равном атмосферному, не может увеличить растворимость оксидов цветных металлов в аммиачной воде, наоборот, следует ожидать уменьшения растворимости.

При протекании процесса извлечения цветного металла последовательно от гидратации оксида металла к образованию гидроксида металла и к химическому взаимодействию с водным раствором аммиака, энергия Гиббса растворения гидроксида меди составляет +39,58 кДж/моль; гидроксида цинка +41,70 кДж/моль. Из расчетов следует, что основная энергия затрачивается на стадии взаимодействия гидроксидов с аммиаком в обоих случаях, поэтому стадия перехода оксида металла в гидроксид не является лимитирующей.

Растворимость аммиачного комплекса зависит не только от растворимости гидроксида металла-комплексобразователя в воде, но и от диссоциации гидрата аммиака на аммиак и воду, гидролиза гидрата аммиака и нестойкости аммиаката (4) [6].

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{L_p \cdot K_o^4 [\text{NH}_3(\text{aq})]^4}{K_n [(OH)^-]^2}. \quad (4)$$

Из приведенной формулы следует, что понижение активной концентрации гидроксид-ионов увеличивает растворимость гидроксида металла-комплексобразователя в аммиачном растворе. Наиболее эффективным способом снизить концентрацию гидроксид-иона в аммиачном растворе является введение в раствор аммонийной соли. В результате буферного действия иона аммония увеличивается ионная сила раствора. Активная концентрация ионов гидроксида при этом обратно пропорциональна активной концентрации иона аммония, а концентрация аммиаката тяжелого цветного металла пропорциональна концентрации гидрата аммиака во второй степени и концентрации иона аммония тоже во второй степени по схеме химического растворения в этом случае (5):



Активная концентрация ионов гидроксида при этом связана с активной концентрацией иона аммония через константу гидролиза $K_{\text{гидр}}$ соотношением (6):

$$[OH]^- = K_{\text{гидр}} \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{[\text{NH}_4]^+}. \quad (6)$$

При подставлении этого выражения в формулу (4) получается расчетное уравнение количества аммиаката в растворе (7):

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{L_p \cdot K_o^4}{K_n \cdot K_{\text{гидр}}^2} [\text{NH}_3(\text{aq})]^2 \cdot [\text{NH}_4^+]^2 \quad (7)$$

При расчете растворимости аммиакатов цинка и меди в зависимости от температуры, концентрации аммиака и хлорида аммония было установлено, что произведение растворимо-

сти гидроксида металла и константа нестойкости аммиачного комплекса уменьшаются с увеличением температуры, а константа гидролиза и константа диссоциации гидрата аммиака возрастают. Указанные изменения параметров приводят к снижению теоретической растворимости аммиаков цинка и меди.

Справочные данные зависимости произведения растворимости, константы нестойкости, константы гидролиза и константы диссоциации от температуры [7] были аппроксимированы. В результате аппроксимации температурных зависимостей приведенных констант получены выражения (8) и уравнение для расчета растворимости аммиаков цинка от концентрации и температуры отличающейся от стандартной (9):

$$L_p = 8 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-0,1219 \cdot T}, K_d = 0,4393 \cdot 10^{-5} \cdot e^{0,0046 \cdot T}, K_H = 72,176 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-0,01 \cdot T}, K_{гидр} = 4,5 \cdot 10^{-25} \cdot e^{0,0705 \cdot T}. \quad (8)$$

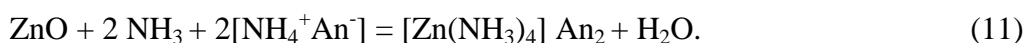
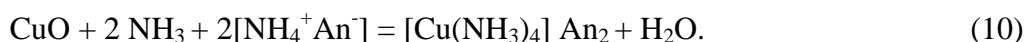
$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} = 2,58 \cdot 10^{34} \cdot e^{-0,2345 \cdot T} \cdot [NH_3(aq)]^2 \cdot [NH_4^+]^2. \quad (9)$$

Оценивая результаты расчетов, можно с некоторой степенью вероятности предвидеть, что увеличение концентрации гидрата аммиака и введение буфер-образующего соединения приведет к значительному увеличению растворимости комплексообразователя при стандартной температуре. С ростом температуры возможна тенденция снижения растворимости.

Из расчетных данных следует, что растворимость тетрааммиаката меди значительно ниже растворимости аммиаката цинка при одинаковых условиях, так как произведение растворимости гидроксида меди $L_p = 1,31 \cdot 10^{-20}$ в воде меньше на три с лишним порядка произведения растворимости гидроксида цинка $L_p = 2,46 \cdot 10^{-17}$. При совместном присутствии обоих аммиаков это отражается на их взаимной растворимости по аналогии с растворимостью солей с одинаковым анионом.

Растворимость оксидов тяжелых цветных металлов в аммонийно-аммиачной среде была исследована экспериментально изотермическим способом [8], фазовое равновесие в системе жидкость-твердое изучено как для одиночного комплексообразователя, так и при их совместном присутствии. В соответствии с классификацией многокомпонентных систем, предложенной В.П. Радищевым [9] система $ZnO - CuO - NH_4^+ - Cl^- - NH_3 - H_2O$, образующая комплексные соединения, может быть представлена как солевая система $[Cu(NH_3)_4] Cl_2 + [Zn(NH_3)_4] Cl_2 + NH_4Cl + NH_3 \cdot H_2O$, то есть, для изоконцентрат $[NH_3 \cdot H_2O]$ система четырех компонентная: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, NH_4^+ , Cl^- первого класса, так как отношение катионов к анионам, $K/A=3/1$. При этом число реакций $R=0$, так как нет взаимных пар солей, то есть $B=0$ и $B/N=R=0$, где N – число простых солей. Таким образом, система рассматривалась как простая четверная и способ изображения фазовой диаграммы – тетраэдр. Изотерма диаграммы представляется в прямоугольных координатах, ортогональные проекции изотерм на координатные плоскости приведены в [8].

Химические превращения, протекающие с образованием комплексных ионов меди и цинка, можно представить в виде следующих уравнений (10) и (11) для различных аммонийных солей, в качестве которых были использованы для технологических исследований хлорид, нитрат, сульфат, гидрокарбонат и фторид аммония:



Проведенные расчеты свидетельствовали о том, что все процессы комплексообразования являются термодинамически разрешенными. Для аммонийных солей с различными анионами характерно следующее расположение по убыви абсолютной величины изобарно-изотермического потенциала $F^>SO_4^{2-}>NO_3^->Cl^->CO_3^{2-}>HCO_3^-$, что соответственно составляет для оксида меди $|-9,84|>|-9,14|>|-8,02|>|-7,52|>|-7,22|>|-6,94|$ и для оксида цинка $|-11,64|>|-10,94|>|-9,82|>|-9,32|>|-9,02|>|-8,74|$ кДж/моль(МеО).

Сопоставление результатов выщелачивания пиритного огарка – отхода производства серной кислоты из серного колчедана, всеми использованными экстрагентами (рис.1 и рис.2) позволяет сделать вывод, что наиболее эффективным экстрагентом является раствор хлорида аммония в аммиачной воде. Для сравнения были выбраны концентрация аммиака 3 % и 10 % аммонийной соли в выщелачивающем растворе, отношении Т:Ж=1:10, времени выщелачивания 4 часа, температуре 293 К.

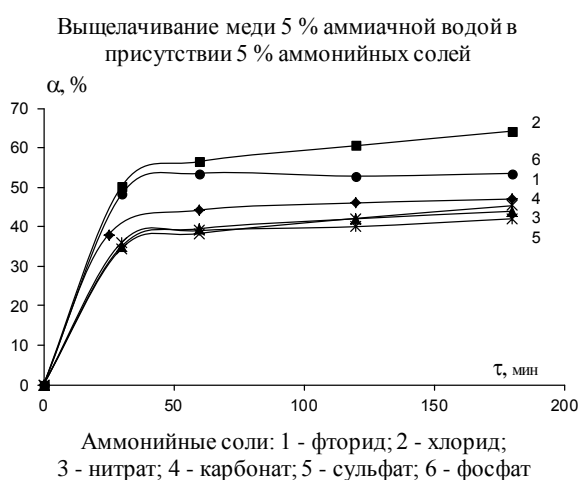


Рис. 1

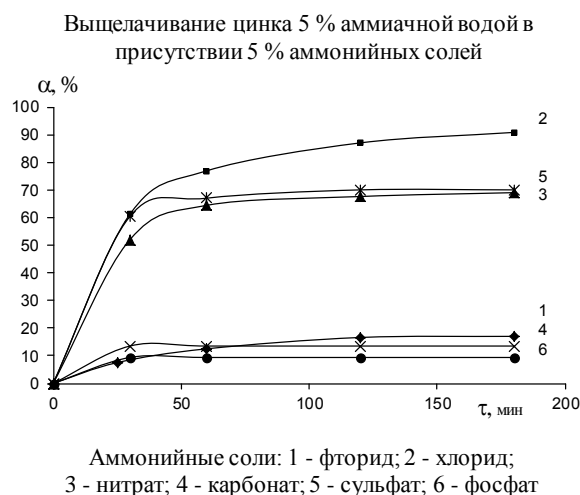


Рис. 2

На рис. 3 ось абсцисс соответствует ΔG реакций образования карбоната, хлорида, нитрата, сульфата и фторида тетрааммиакатов цинка и меди.

Степень выщелачивания меди и цинка 10 % растворами аммонийных солей в 3 % аммоде за 4 часа

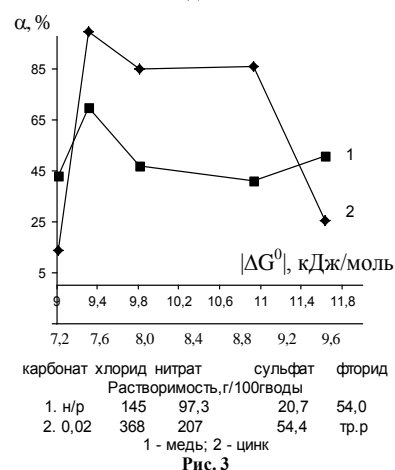


Рис. 3

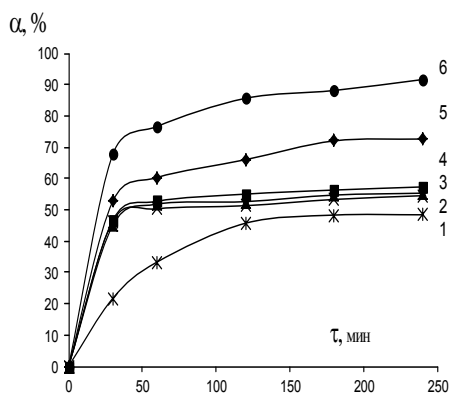
Переход от карбоната к хлориду соответствующий уменьшению энергии Гиббса с $-9,1$ до $-9,31$ кДж/моль MeO вызывает резкий скачок степени извлечения цинка вплоть до 100 % и до 70 % меди. Дальнейшее повышение отрицательности изобарно-изотермического потенциала не может удержать высокую эффективность извлечения, так как работают другие факторы, в том числе и растворимость образующихся промежуточных соединений. Так, карбонат цинка практически нерастворим, хлориды меди и цинка прекрасно растворяются в количестве 145 и 368 г/100 г воды, нитраты – 97,3 и 207 г/100 г воды в пересчете на ангидрид, сульфаты – 20,7 и 54,4, фторид меди 54 г/100 г воды в пересчете на ангидрид, а фторид цинка – труднорастворимое соединение. Из приведенных экспериментальных результатов расчета энергии

Гиббса и справочных данных по растворимости солей, способных образовываться в процессе выщелачивания меди и цинка из огарка, следует, что они достаточно хорошо коррелируются. Особенно это наглядно для хлоридов и фторидов. Из рисунка также следует, что аммонийная соль соляной кислоты в растворе аммиачной воды является наиболее эффективной в процессе извлечения цинка и меди из пиритного огарка. Диапазон концентраций аммиака и хлорида аммония, принятых для исследования, составлял от 0 до 13,34 моль/л NH_3 и от 0 до 5,07 моль/л Cl . Максимальная концентрация хлорида аммония, принятая к исследованию, близка к насыщению раствора в системе $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ 27,3% (мас.), что составляет 5,47 моль/л в пересчете на хлор-ион [7]. Как следует из приведенного рисунка, с наибольшей

эффективностью цветные металлы извлекаются аммиачно-аммонийными и аммиачно-сульфатными растворами.

Было исследовано влияние концентрации хлорида аммония на степень извлечения тяжелых цветных металлов из пиритного огарка полученного из Ревдинского колчедана завода им. Я.М. Свердлова г.Дзержинска. Результаты представлены на рис. 4 и рис. 5.

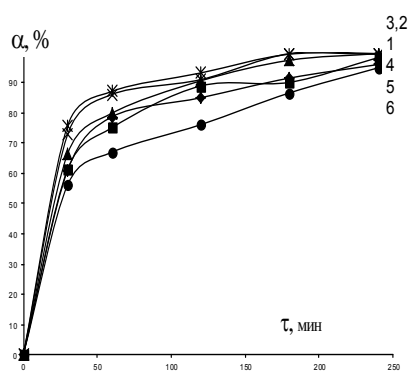
Извлечение меди аммиачно-буферным раствором с содержанием хлорида аммония 6,7 %



Содержание аммиака, (% масс.):
1 - 0; 2 - 1,62; 3 - 2,13; 4 - 3,23; 5 - 6,47; 6 - 12,96

Рис. 4

Извлечение цинка аммиачно-буферным раствором с содержанием хлорида аммония 6,7 %



Содержание аммиака, (% масс.):
1 - 0; 2 - 1,62; 3 - 2,13; 4 - 3,23; 5 - 6,47; 6 - 12,96

Рис. 5

Растворы выщелачивания, поддерживающие $\text{pH}=11,3$, готовили, растворяя 67 г хлорида аммония в 200 мл воды, добавляли 570 мл 25 % раствора аммиака, полученный раствор довели в мерной колбе дистиллированной водой до 1 литра. Концентрация буферного раствора соответствовала 6,7 % NH_4Cl и 12,96 % NH_3 .

В процессе выщелачивания огарка этим раствором за 4 часа медь и цинк переходили в растворенное состояние, образуя коллективный раствор синего цвета, что свидетельствовало об образовании комплексного соединения меди, раствор аммиаката цинка – бесцветный. В ходе выщелачивания pH оставался постоянным 11,3. Основная часть цинка (2/3) и меди (3/4) была извлечена в течении 60 минут. Относительная скорость перехода (скорость, отнесенная к единице массы извлекаемого металла) меди в раствор ($1,463 \cdot 10^{-5} \text{ г/г} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{мин}$) на этом промежутке времени выше, чем цинка ($1,27 \cdot 10^{-5} \text{ г/г} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{мин}$). Средняя скорость извлечения цинка на промежутке от 0 до 60 минут составляет $2,6 \cdot 10^{-5}$, для меди – $4,36 \cdot 10^{-6} \text{ г/г} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{мин}$. В конечном итоге полнота извлечения цинка становится выше, концентрации комплексобразующих металлов в растворе достигают 0,274 г/л Cu^{2+} и 1,94 г/л Zn^{2+} .

Для сравнения эффективности извлечения ТЦМ пиритный огарок подвергали трехчасовому выщелачиванию раствором с массовой долей аммиака 2, 5, 10, 15 % и массовой долей сульфата аммония 2, 5, 7, 10 %. Опыты проводили при комнатной температуре, при соотношении Т:Ж = 1:10.

Результаты свидетельствуют о том, что экстрагент, с массовой долей сульфата аммония 10 %, содержащий соответственно 5 % и 10 % аммиака, за 3 часа извлекает цинк на 95 – 97 %. Извлечение меди в этих случаях осуществляется неполностью и соответственно составляет 52–56 %. Влияние концентрации аммиака проследили, сопоставив результаты выщелачивания цинка за 60 минут при изменении концентрации аммиака 2, 5, 10, 15 % при постоянной концентрации сульфата аммония (например, 10 %). Степень извлечения цинка соответственно составила 76, 90, 77, 56 %, а степень извлечения меди – 43, 44, 51, 52 %. При 5 % концентрации аммиака степень извлечения цинка наибольшая; медь с увеличением концентрации аммиака извлекается с небольшим ростом ($\partial \alpha_{\text{Cu}} / \partial C_{\text{NH}_3}$). Средняя скорость извлечения цинка $\frac{\partial G}{F \partial \tau}$, г/м²мин в оптимальных условиях 5 % аммиака и 10 % сульфата аммония за

30 и 60 минут соответственно составляет $4,32 \cdot 10^{-5}$ и $2,7 \cdot 10^{-5}$ г/м²мин. Из приведенных результатов следует, что имеется замедление скорости извлечения в 1,6 раза на данном временном участке. Для меди средняя скорость извлечения, за те же временные интервалы – $4,28 \cdot 10^{-6}$ и $2,35 \cdot 10^{-6}$ г/м²мин, то есть замедление скорости извлечения в 1,82 раза. Причиной снижения скорости извлечения является диффузионное торможение в порах инертного материала, содержащего насыщенный раствор аммиака. Низкая степень извлечения меди с допустимой вероятностью объясняется взаимным влиянием растворимости тетрааммиакатов цинка и меди с одноименным анионом и меньшей растворимостью безводного сульфата меди в воде, и присутствием сульфидной серы в огарке.

Таким образом, буферные растворы, содержащие хлорид аммония и аммиак, можно оценить как эффективные экстрагенты цинка и меди, причем, учитывая различное влияние массовых долей аммиака и хлорида аммония на извлекаемость меди и цинка, можно подобрать составы, способные образовывать коллективные растворы при достаточно высокой степени извлечения обоих компонентов или же извлекать селективно, повышая содержание одного из металлов в экстракте путем многократной обработки новых порций огарка.

Раздельную экстракцию цветных металлов из отвалов пиритного огарка состава 0,385% меди и 1,308% цинка проводили в три стадии при соотношении Т:Ж=1:10 во всех опытах. В качестве экстрагента брали на первой стадии дистиллированную воду, экстракцию проводили в течении одного часа. На второй стадии раствор хлорида аммония с концентрацией 6,7%, а на третьей стадии раствор, содержащий 12,96 % аммиака и 1,11 % хлорида аммония. На первой стадии получены следующие данные: медь в растворе отсутствовала, концентрация цинка в растворе – 0,732 г/л, что соответствует 56 % от количества цинка в исходном огарке. Результаты опытов по второй и третьей экстракции занесены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты опытов по раздельной экстракции

№ стадии	№ опыта	Время, мин	Полученные результаты			
			Массовая концентрация меди в растворе, г/л	Массовая концентрация цинка в растворе, г/л	Степень извлечения меди, %	Степень извлечения цинка, %
2	1	30	0,115	0,44	29,8	34,0
	2	60	0,140	0,51	36,0	39,2
	3	120	0,160	0,54	41,5	41,6
	4	180	0,165	0,57	42,9	44,0
3	1	30	0,05	–	12,9	–
	2	60	0,075	–	19,5	–
	3	120	0,125	–	32,37	–
	4	180	0,1605	–	41,6	–

Из таблицы следует, что при раздельной экстракции степень извлечения по цинку на первых двух стадиях достигает практически 100 %, то есть цинк полностью извлекается из пиритного огарка, в то время как медь на первой стадии не выщелачивалась, а на второй и третьей стадиях суммарная степень извлечения ее составила 84,5 %.

Таким образом, проведение экстракции в три этапа позволяет получить 56 % от всего содержащегося в огарке цинка в чистом виде, чистой меди 41,6 %, а также 44 % цинка и 42,9 % меди в виде коллективного раствора.

Отыскание констант скоростей реакции и проверка пригодности принятого уравнения кинетики с помощью интегральных методов основаны на использовании интегральных зависимостей, связывающих концентрацию реагирующего вещества с параметрами процесса и временем его протекания. Используя данные, которые были получены в результате проведения эксперимента, можно сделать вывод, что процесс экстракции цветных металлов в основ-

ном можно ограничить 30 минутами, так как за последующее время скорость процесса извлечения замедляется.

За модель процесса может быть принята дисперсная система [2-4, 11] с неизменяющейся концентрацией ионов цинка в частицах зерна пиритного огарка, так как фаза сохраняется до тех пор, пока присутствует оксид как индивидуальное вещество в инертной массе. Такое представление позволяет не принимать во внимание влияние концентрации извлекаемого вещества.

Концентрация аммиака, растворенного в воде или же в водном растворе хлорида аммония, многократно превышает число молей необходимых по стехиометрии. Вследствие этого при расчете математической модели извлечения меди порядок реакции по аммиаку можно принять равным нулю. Таким образом, процесс может быть описан уравнением:



В этом случае скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации реагирующего вещества. Обозначим через X концентрацию образующегося вещества в момент τ и через C_A – концентрацию реагирующего в этот же момент времени хлорида аммония. Скорость реакции [8] описывается уравнением:

$$-\frac{dx}{fd\tau} = K_1(C_A - X), \quad (13)$$

где f – удельная внутренняя поверхность частиц огарка, m^2/cm^3 .

Учитывая, что содержание в огарке извлекаемых компонентов не превышает 2 % от общей массы, возможно предположить, что удельная поверхность практически не изменяется в процессе выщелачивания, поэтому кинетическое уравнение приобретает вид

$$-\frac{dx}{d\tau} = K_1(C_A - X). \quad (14)$$

Константа скорости реакции:

$$K_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_A}{C_A - X}. \quad (15)$$

Найденные численные значения констант скоростей реакции выщелачивания меди из пиритного огарка аммиачно-водным раствором с добавкой хлорида аммония в интервале температур 283, 293, 303, 313 К при логарифмировании в координатах $\ln K$ от $1/T$ удовлетворительно ложатся на прямую. Тангенс угла наклона прямой равен $\text{tg } \varphi = -\frac{E}{R} = -459.57$, откуда $E = 3819,063$ Дж/(мольК).

Кинетическое уравнение выщелачивания цинка

$$-\frac{dx}{fd\tau} = K_2(C_B - Y), \quad (16)$$

где C_B – концентрация аммиака; Y – концентрация образующегося аммиаката цинка.

Аналогично для цинка тангенс угла наклона прямой равен $\text{tg } \varphi = -\frac{E}{R} = -804.3$, откуда $E = 6684,01$ Дж/(мольК).

Итак, величина энергии активации указывает, что процесс лимитируется диффузионными факторами. Численные значения константы скорости извлечения меди из огарка $3,09 \cdot 10^{-6} - 2,02 \cdot 10^{-6}$ 1/с имеют тенденцию к снижению с увеличением температуры, а численные значения константы экстракции цинка из огарка $1,64 \cdot 10^{-5} - 2,35 \cdot 10^{-5}$ 1/с увеличиваются с повышением температуры.

Математическое описание эксперимента [10] осуществили с учетом того, что влияющими параметрами на процесс извлечения цветных металлов являлись:

X_1 – температура, которая варьировалась от 283 К до 313 К; X_2 – соотношение Т:Ж, которое изменялось от 1:2 до 1:10 (0,5-0,1); X_3 – изменение концентрации аммиачно-

буферного раствора по хлориду аммония от 0 % до 6,7 %; X_4 – время от 30 до 120 минут; X_5 – изменение концентрации аммиачно-буферного раствора по аммиаку от 0 % до 12,96 %.

Используя матрицу планирования провели эксперименты и оценку степени извлечения, рассчитали коэффициенты регрессионного уравнения. Все коэффициенты регрессии оказались значимы, следовательно, искомые уравнения имеют вид:

$$Y = 44,562 - 2,05X_1 - 6,4919X_2 - 3,2X_3 + 19,92X_4 + 27,83X_5, \quad (17)$$

$$Y = 61,082 + 3,712X_1 + 8,314X_2 + 28,703X_3 - 4,194X_4 - 14,278X_5, \quad (18)$$

где Y_1 – степень извлечения цинка; Y_2 – степень извлечения меди; X_1' и X_1'' – концентрация аммиака, % масс.; X_2' и X_2'' – концентрация хлорида аммония в пересчете на хлорид-анион, г/л; X_3' и X_3'' – время выщелачивания, час; X_4' и X_4'' – отношение Т:Ж.

Пиритный огарок после выщелачивания цветных металлов был проанализирован на остаточное содержание цинка и меди. Установлено, что при одностадийном совместном извлечении металлов, концентрация оксида цинка, являющегося угрозой разрушения кладки доменных печей, не превышает 0,05%, меди 0,08%. Селективное извлечение цинка и меди обеспечивает практически полное удаление цинка.

Научно-производственная фирма «Пигмент» (г. С. Петербург) провела испытание огарка на предмет производства красного железистоокисного пигмента, образцы огарка были размолоты в шаровых, вибро-мельницах и других аппаратах, а затем исследованы на разбел с титановыми белилами. Наилучшие показатели у образцов, полученных после размолота с выщелачиванием в мельнице мокрого помола в течение 6 часов. Подготовлены и утверждены технические условия на пигмент железистоокисный «ДСК» ТУ 301-10-0-386-91.

Исходя из полученных результатов, следует, что расчеты термодинамических констант реакций комплексообразования растворимости аммиакатов цинка и меди, и экспериментальные данные по растворимости и степени извлечения цинка и меди подтвердили наибольшую эффективность состава выщелачивающего раствора, содержащего аммиак 12,96% и хлорид аммония 6,7% для комплексного (совместного) извлечения цинка и меди. Для селективного извлечения ТЦМ следует проводить 3-х стадийное выщелачивание: водой; раствором хлорида аммония 6,7%; аммиачно-аммонийным раствором с концентрацией аммиака 12,96% и хлорида аммония 1,3% при этом извлечение цинка практически полное. Огарок после выщелачивания, содержащий менее 0,05% цинка может быть использован для получения окатышей в производстве чугуна и красного железистоокисного пигмента.

Библиографический список

1. **Жданов, Ю.А.** Химическая коэволюция / Химическая промышленность. 1991. №1. С. 3-6.
2. **Аксельруд, Г.А.** Экстрагирование (Система твердое тело-жидкость) / Г.А. Аксельруд, В.М. Лысянский. – Л.: Химия, 1974. – 256 с.
3. **Романков, П.Г.** Экстрагирование из твердых материалов / П.Г. Романков, М.И. Курочкина. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.
4. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой) / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов. – Л.: Химия, 1990. – 384 с.
5. **Стромберг, А.Г.** Физическая химия: учебник для хим.-технол. спец. вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А.Г. Стромберга. – 2-е изд., перераб и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
6. **Швецова, П.А.** Переработка продуктов свинцово-цинкового производства на цинковые белила аммиачно-карбонатным способом // Очистка и анализ неорганических материалов: сб. стат. – Новосибирск: Наука, 1971. С. 179–186.
7. **Перельман, В.И.** Краткий справочник химика / В.И. Перельман. – М.: ГНТИ Хим. литературы, 1955. – 559 с.
8. **Перетрутов, А.А.** Совместная растворимость оксидов меди и цинка в аммиачно-аммонийных растворах / А.А. Перетрутов [и др.] // Физ. Химии. 2009. №8. С. 1594–1597.

9. **Новоселова, А.В.** Методы исследования гетерогенных равновесий: учеб. пособие / А.В. Новоселова. – М.: Высш. шк., 1980. – 166 с.
10. **Кафаров, В.В.** Методы кибернетики в химии и химической технологии / В.В. Кафаров. – 4-е изд., перераб., доп. – М.: Химия, 1985. – 448 с.
11. **Зеликман, А.Н.** Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. – М.: Metallurgia, 1983. С. 424.

*Дата поступления
в редакцию 02.04.2013*

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

THERMODYNAMIC AND KINETIC BASIS OF WATER-AMMONIUM EXTRACTION COMPOUNDS OF ZINC AND COPPER FROM INDUSTRIAL WASTE

Nizhny Novgorod state technical university n.a. R.Y. Alexeev

Extraction of zinc and copper ammonia solutions is characterized by thermodynamic calculations of isobaric-isothermal potential chemical reactions formation of ammoniates. To find the kinetic parameters of the adopted model of the dispersed system with unchangeable internal surface and the concentration of zinc and copper in the particles of grain pyritic cinder. To find the kinetic parameters of the adopted model of the dispersed system with unchangeable internal surface and the concentration of zinc and copper in the particles of grain pyritic cinder. Calculated the rate constants, activation energies of processes, the coefficients of the regression equations that characterize the degree of extraction of zinc and copper. Are found the optimal parameters of leaching of heavy metals from cinder.

Key words: cinder pyritic , ammonia water , ammonium chloride, Gibbs energy, degree leaching , the rate constant , the regression equations.