

УДК 669.347:546.19

На правах рукописи

НАБИЕВА АЙЖАН ДУЛАТОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
(III) МОНОСУЛЬФИДНЫМ И ПОЛИСУЛЬФИДНЫМ МАТЕРИАЛОМ
ПРИ ОЧИСТКЕ СУЛЬФАТНЫХ ЦИНКОВЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 6N0709 – Metallургия

Автореферат
диссертации на соискание степени магистра

Республика Казахстан
Усть-Каменогорск,
2010 г.

Работа выполнена в РГКП «Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Серикбаева»

Научный руководитель

Куленова Н.А., к.т.н.

Официальный оппонент

Зюзиков В.Е., к.т.н.

Защита состоится 27 января 2011 года в 9-00 часов на заседании ГАК по адресу: 070004, г. Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева, 19, ауд. № 421, факс 8(7232)540911.

Секретарь ГАК по защите
магистерских диссертаций

В.К. Манашева

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Магистерская диссертация посвящена исследованию восстановления ионов трехвалентного железа в растворах, полученных при высокотемпературном сернокислотном выщелачивании цинксодержащих промпродуктов, моносульфидным и полисульфидным цинковым минералом и влиянию их вещественной составляющей на процесс.

Исследована кинетика процесса восстановления ионов железа (III) в сернокислом цинковом растворе моносульфидным цинковым минералом (сфалеритом) и полисульфидным цинковым минералом (сульфидным цинковым концентратом). Изучен механизм восстановления ионов железа (III) сульфидным цинковым концентратом.

На основании изучения процесса восстановления ионов железа (III) с использованием метода планирования экспериментов получено регрессионное уравнение, позволяющее выбрать рациональные параметры указанного процесса при гидрометаллургической переработке цинковых кеков.

Актуальность проблемы.

При гидрометаллургической переработке цинковых кеков образуются сернокислые растворы, содержащие железо, которое можно выводить из процесса в виде труднорастворимых соединений – ярозита и гетита. Кроме того данная гидрометаллургическая схема позволяет извлекать из цинковых кеков редкие элементы, в частности индий. При осаждении железа в виде гетита оно должно присутствовать в растворе в форме двухвалентных ионов Fe (II).

В условиях цинкового производства вещества, используемые в качестве восстановителей ионов железа (III) должны исключать загрязнение растворов компонентами этих материалов, удовлетворять требованиям безотходной технологии и обеспечивать безопасные условия труда.

С этой точки зрения из большого числа твердых, жидких и газообразных веществ, способных восстанавливать ионы железа (III), представляются рациональными сульфидные соединения тяжелых цветных металлов.

В настоящей работе в связи с недостаточностью литературных данных были изучены электрохимические свойства и механизм поведения сульфидов тяжелых цветных металлов в сернокислых растворах, близких по составу к производственным, получающимся при высокотемпературном выщелачивании цинковых кеков.

Цель работы. Проведение комплекса исследований по восстановлению ионов трехвалентного железа в растворах, полученных при высокотемпературной гидрометаллургической переработке цинксодержащих промпродуктов моносульфидным и полисульфидным цинковым минералом и установлению влияния их вещественной составляющей на процесс.

Научная новизна работы

- установлено, что процесс восстановления ионов железа (III) сульфидным цинковым концентратом протекает с большей скоростью, чем чистыми сульфидами металлов. Степень восстановления ионов трехвалентного железа при использовании в качестве восстановителя

сульфидный цинковый концентрат на 15%, 31% и 54% больше, чем при использовании сфалерита, галенита и халькопирита соответственно;

- предложен механизм восстановления ионов железа (III) сульфидным цинковым концентратом, объясняющий увеличение степени восстановления ионов железа (III) образованием микрогальванопар на поверхности восстановителя.

Положения, выносимые на защиту:

- данные измерения электродных потенциалов сульфидов металлов (Zn, Pb, Cu, Fe) в сернокислых цинковых растворах в зависимости от состава растворов и температуры;

- результаты исследований кинетики восстановления ионов железа (III) сфалеритом в сернокислых цинковых растворах;

- механизм процесса восстановления ионов железа (III) полисульфидным концентратом.

Практическая ценность работы.

На основании изучения процесса восстановления ионов железа (III) полисульфидным концентратом с использованием метода планирования экспериментов получено регрессионное уравнение, позволяющее выбрать рациональные параметры указанного процесса при гидрометаллургической переработке цинковых кеков.

Апробация практических результатов работы.

Результаты работы доложены и обсуждены на X Республиканской научно-технической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых, 22,23 апреля 2010 г.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлены обоснование актуальности и необходимости проведения работы, цель, объект и предмет исследований, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен анализ современного состояния проблемы восстановления ионов железа (III) в сернокислых растворах, образующихся при гидрометаллургической переработке цинковых кеков. Железо из таких растворов можно выводить в виде труднорастворимых соединений – ярозита и гетита. При осаждении железа в виде гетита оно должно присутствовать в растворе в форме двухвалентных ионов Fe (II). Кроме того данная схема позволяет извлекать из цинковых кеков редкие элементы, в частности индий.

В условиях цинкового производства вещества, используемые в качестве восстановителей ионов железа (III) должны исключать загрязнение растворов компонентами этих материалов, удовлетворять требованиям безотходной технологии и обеспечивать безопасные условия труда.

С этой точки зрения из большого числа твердых, жидких и газообразных веществ, способных восстанавливать ионы железа (III), представляются рациональными сульфидные соединения тяжелых цветных металлов.

В настоящей работе в связи с недостаточностью литературных данных были изучены электрохимические свойства и механизм поведения сульфидов тяжелых цветных металлов в сернокислых растворах, близких по составу к производственным, получающимся при высокотемпературном выщелачивании цинковых кеков.

На основании литературного обзора сформулированы цель, основные задачи исследований, пути их решения.

Во второй главе приведены результаты измерений электродных потенциалов сфалерита, галенита, халькопирита и пирита в сернокислых цинковых растворах в зависимости от концентрации серной кислоты, ионов цинка и железа (III).

Таблица 1 – Электродные потенциалы сфалерита, галенита и халькопирита в сернокислых цинковых растворах

Температура, °С	Состав раствора, г/дм ³			Потенциалы сульфидов, В		
	$C_{Zn^{2+}}$	$C_{H_2SO_4}$	$C_{Fe^{3+}}$	ZnS	PbS	CuFeS ₂
20	10	-	-	0,321	0,247	-
20	50	-	-	0,323	0,244	-
20	100	-	-	0,326	0,240	-
20	200	-	-	0,327	0,252	
20	-	5	-	0,305	-	-
20	-	50	-	0,302	-	-
20	-	70	-	0,307	-	-
20	100	5	-	0,305	0,235	0,552
20	100	5	10	0,360	-	-
20	100	5	25	0,354	0,395	0,673
20	100	5	100	0,352	-	-
70	100	5	-	0,322	0,237	0,550
70	100	5	25	0,280	0,390	0,658

Из данных таблицы 1 видно, что при температуре 20 °С исследуемые сульфиды металлов по возрастающей величине их электродного потенциала в растворе сульфата цинка (100 г/дм³ Zn²⁺ и 5 г/дм³ H₂SO₄) располагаются в последовательности: PbS – ZnS – CuFeS₂, значения потенциалов соответственно равны 0,235; 0,305 и 0,552.

В присутствии ионов Fe (III) в растворе сернокислого цинка электродные потенциалы изучаемых сульфидов становятся электроположительнее, например, их значения в растворе, содержащем 100 г/дм³ Zn²⁺, 5 г/дм³ H₂SO₄ и 25 г/дм³ Fe³⁺, равны: сфалерита 0,354, галенита 0,395 и халькопирита 0,673 В.

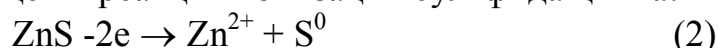
Сульфиды свинца, меди и других металлов, представляющие собой примесную часть цинкового концентрата, находятся в тесном физическом (и, следовательно, электрическом) контакте со сфалеритом. Поэтому можно полагать, что их присутствие будет оказывать влияние на электрохимические

свойства сфалерита, и, следовательно, на процесс окислительно-восстановительного взаимодействия последнего с компонентами раствора вследствие работы короткозамкнутых гальванических пар типа ZnS - CuFeS₂, ZnS - PbS и PbS – CuFeS₂ и других многоэлектродных гальваноэлементов.

В нашем случае сфалерит должен играть роль анода гальванопар, а более электроположительные сульфиды других металлов – роль катодных составляющих; на последних будет протекать реакция восстановления ионов Fe (III):



а на анодной составляющей – реакция ионизации сульфида цинка:



или суммарно:



Высказанное положение подтверждается результатами проведенных опытов (таблица 2), которые показывают, что процесс восстановления ионов железа (III) сульфидным цинковым концентратом протекает с большей скоростью, чем чистыми сульфидами металлов.

Таблица 2 – Электродные потенциалы сфалерита, галенита и халькопирита в сернокислых цинковых растворах (температура 70 °С)

Состав раствора, г/дм ³			Потенциалы сульфидов, В		
$C_{\text{Zn}^{2+}}$	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$C_{\text{Fe}^{3+}}$	ZnS	PbS	CuFeS ₂
100	35	-	0,297	0,230	0,518
100	35	25	0,300	0,390	0,690

В свою очередь, на основании приведенных в таблице 2 данных можно сделать заключение о том, что наблюдаемая скорость восстановления ионов трехвалентного железа в сернокислом цинковом растворе селективными сульфидами металлов находится в соответствии с электродными потенциалами последних и она тем выше, чем больше величина разности между редоксипотенциалом раствора и потенциалами сульфидов (ΔE).

В третьей главе приведены результаты исследований кинетики восстановления ионов железа (III) сфалеритом в растворе, по содержанию железа и цинка близком к промышленному.

Экспериментально изучалась зависимость скорости восстановления железа (III) сфалеритом от следующих параметров: от температуры, кислотности и продолжительности процесса. Зависимость степени восстановления ионов трехвалентного железа во времени и растворе, содержащем 100 г/дм³ Zn²⁺, 25 г/дм³ Fe³⁺ 35 г/дм³ H₂SO₄, представлена на рисунке 1, из которого следует, что степень восстановления ионов железа (III) значительно возрастает с повышением температуры, а также, как показывают опыты, практически не зависит от концентрации свободной серной кислоты и в интервале концентраций 15 – 120 г/дм³ H₂SO₄ составляет в среднем 88 %.

Скорость восстановления ионов железа (III) сфалеритом контролировалась по изменению массы твердого восстановителя во времени, данные для двух температур (295 К и 353 К) приведены в таблице 3.

Обработка экспериментальных данных производилась по уравнению для межфазных реакций нулевого порядка:

$$K_0^{\#} = \frac{(1-\alpha) \cdot \varphi}{\tau^{1-\alpha}} \quad (4)$$

где φ - масс прореагировавшего вещества за время τ ;

α - постоянная, зависящая от индивидуальных свойств взаимодействующих веществ.

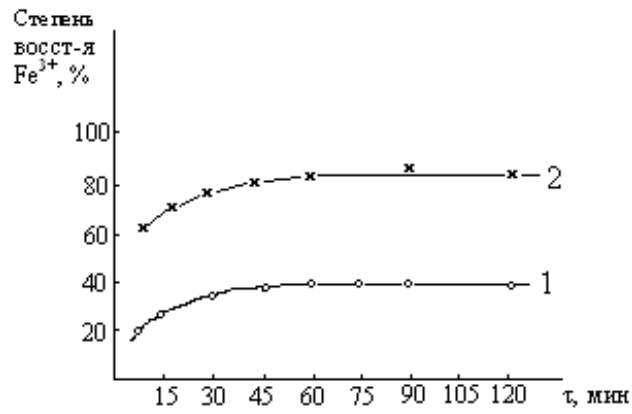
Таблица 4 - Кинетика восстановления ионов железа (III) сфалеритом

Т, К	τ , мин	Масса сфалерита, мг		Убыль массы сфалерита, мг (φ)	$\lg \varphi$	1- α	Константа скорости реакции, $K_0^{\#}$
		начальная	конечная				
295	15	500	437	63	1,79	0,128	5,70
	30	500	430	70	1,85	0,128	5,81
	60	500	423	77	1,89	0,128	5,86
	90	500	418	82	1,92	0,128	5,80
	120	500	414	86	1,95	0,128	5,90
							среднее
353	15	500	283	217	2,34	0,128	20,20
	30	500	261	239	2,38	0,128	19,86
	60	500	222	278	2,45	0,128	21,20
	90	500	200	300	2,48	0,128	21,50
	120	500	180	320	2,51	0,128	22,00
							среднее

Логарифмирование уравнения (4) дает выражение:

$$\lg \varphi = \lg \frac{K_0^{\#}}{1-\alpha} + (1-\alpha) \lg \tau, \quad (5)$$

представляющее уравнения прямой в координатах $\lg \varphi$ - $\lg \tau$ с тангенсом угла наклона, равным (1- α).

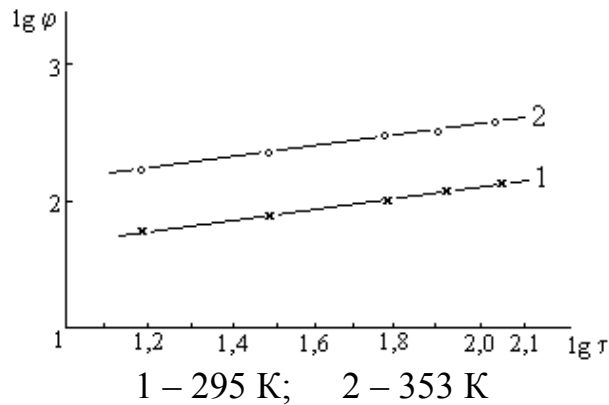


1 – 22 °C; 2 – 80 °C

$$C_{Zn} = 100 \text{ г/дм}^3; \quad C_{Fe^{3+}}^{нач} = 25 \text{ г/дм}^3; \quad C_{H_2SO_4} = 35 \text{ г/дм}^3$$

Рисунок 2 – Зависимость степени восстановления железа (III) сфалеритом от времени.

По экспериментальным данным построен график зависимости $\lg \varphi - \lg \tau$ (рисунок 3), из которого следует, что величина тангенса угла наклона прямых $(1-\alpha) = 0,128$ указывает на диффузионный характер протекания процесса восстановления. Константа скорости реакции при соответствующих значениях $(1-\alpha)$ сохраняется удовлетворительно постоянной.



1 – 295 К; 2 – 353 К

$$C_{Zn^{2+}} = 100 \text{ г/дм}^3; \quad C_{Fe^{3+}}^{нач} = 25 \text{ г/дм}^3; \quad C_{H_2SO_4} = 35 \text{ г/дм}^3$$

Рисунок 3 – Кинетика восстановления железа (III) сфалеритом

На основании полученных данных была вычислена средняя скорость процесса восстановления ионов железа (III) сфалеритом по уравнению:

$$W = \frac{K_0^\#}{(1-\alpha) \cdot V \cdot \tau^\alpha} \quad (6)$$

где V – объем раствора.

Вычисленные средние скорости восстановления ионов железа (III) за данные промежутки времени представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Скорость восстановления ионов железа (III) в зависимости от времени и температуры процесса

Температура, °С	Скорость восстановления ионов железа (III), мг Fe ³⁺ /дм ³ ·мин			
	Время τ, мин			
	15	30	60	90
20	25,13	13,72	7,50	5,27
80	90,00	49,16	26,86	18,85

Приведенные данные показывают, что скорость восстановления ионов железа (III) со временем падает, что можно объяснить образованием на реакционной поверхности сульфида нерастворимой пленки элементарной серы, затрудняющей доступ ионов окислителя к этой поверхности. О диффузионном характере исследуемого процесса свидетельствует также величина кажущейся энергии активации, составляющая 18,87 кДж в интервале 20 – 80°С.

Четвертая глава посвящена изучению механизма восстановления ионов железа (III) полисульфидным цинковым концентратом.

Ранее было установлено, что скорость восстановления ионов железа (III) сульфидным цинковым концентратом выше по сравнению со скоростью их восстановления сфалеритом и другими селективными сульфидами.

С целью экспериментального подтверждения высказанного объяснения активации указанного процесса за счет действия гальванических элементов, образованных сульфидными минералами, содержащимися в концентрате, восстановление ионов железа (III) было проведено в условиях, способствующих образованию гальванопар на реакционной поверхности частиц сульфидного восстановления.

Судя по величине электродных потенциалов сульфидов металлов (Zn, Cu, Fe, Pb), измеренных нами и другими исследователями, наибольшую электродвижущую силу имеет гальванопара ZnS – CuS. Поэтому в качестве сульфидирующегося иона был принят ион меди (II), который вводился в раствор в виде сернокислой соли. При этом учитывалось, что произведение растворимости сульфида меди значительно меньше произведения растворимости сульфида цинка ($PP_{CuS} = 6 \cdot 10^{-36}$ и $PP_{ZnS} = 1,6 \cdot 10^{-24}$). Следовательно, в растворе между сульфидом цинка и ионами меди будет протекать обменная реакция, в результате которой на поверхности сульфида цинка возникнут новообразования сульфида меди:



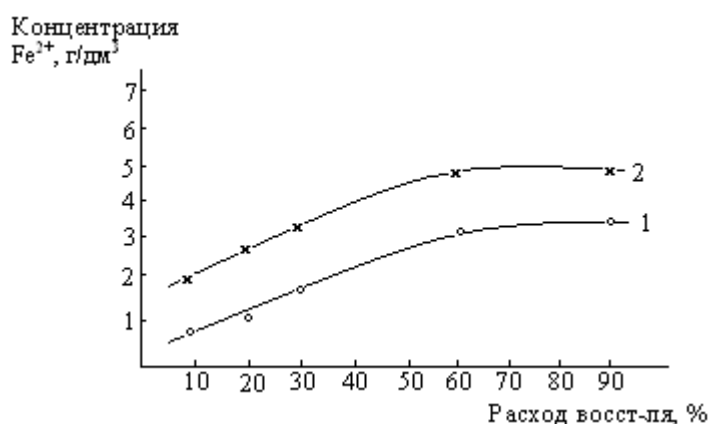
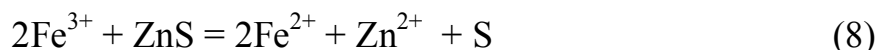
Из приведенных данных (таблица 5) видно, что степень восстановления ионов железа (III) сфалеритом увеличивается в присутствии ионов меди в цинковом растворе. Эта закономерность имеет место при всех изученных температурах.

Таблица 5 – Зависимость степени восстановления ионов железа (III) сфалеритом от температуры в чистом и медьсодержащем цинковых растворах. Состав раствора, г/дм³: Zn²⁺ - 80; Fe³⁺ - 20; H₂SO₄ – 40. Продолжительность опыта 60 мин.

Температура, °С	Степень восстановления ионов железа (III), %	
	Концентрация меди в растворе, г/дм ³	
	0	1,5
20	1,9	5,3
40	5,2	13,7
60	16,0	23,2
80	37,2	47,1

О возрастании скорости восстановления ионов железа (III) сфалеритом в присутствии ионов меди в цинковом растворе свидетельствуют также данные (рисунок 4), характеризующие изменение концентрации двухвалентных ионов железа Fe (II) при различной продолжительности взаимодействия реагентов. Ход кривых на рисунке 4 показывает, что в обоих растворах концентрация ионов железа (II) возрастает с увеличением продолжительности перемешивания, но при этом скорость восстановления ионов железа (III) в медьсодержащем растворе выше, чем в чистом растворе.

На основании полученных данных может быть представлен следующий механизм восстановления ионов железа (III) сфалеритом в сернокислом цинковом растворе: в начальный период в растворе, содержащем ионы железа (III) и меди (II), на реакционной поверхности сульфида протекают одновременно обменная реакция (7) и реакция восстановления ионов железа (III) сульфидом цинка:



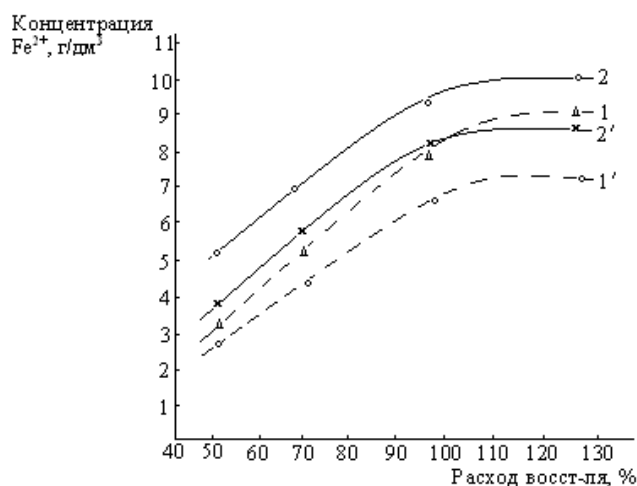
1 – без Cu²⁺; 2 – 0,5 г/дм³ Cu²⁺

$C_{\text{Zn}} = 80 \text{ г/дм}^3$; $C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{нач}} = 20 \text{ г/дм}^3$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 35 \text{ г/дм}^3$; $t = 60^\circ\text{C}$

Рисунок 4 – Изменение концентрации ионов Fe²⁺ во времени

Выделившийся по реакции (7) сульфид меди образует гальваническую пару с сульфидом цинка, и в дальнейшем восстановление ионов железа (III) может протекать как по реакции (8), так и непосредственно на новообразованиях сульфида меди – катодных составляющих гальванопар, по реакции: $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$. В результате должна повышаться, как это и следует из экспериментальных данных, скорость восстановления ионов железа (III) по сравнению со скоростью этого процесса в растворе, не содержащее ионов меди.

Исходя из изложенного, активация процесса восстановления ионов железа (III) должна иметь место и при использовании других сульфидов, электродный потенциал системы Fe^{3+} / Fe^{2+} , а также при применении коллективного сульфидного восстановления – цинкового концентрата. Например, степень восстановления ионов железа (III) галенитом в медьсодержащем цинковом растворе ($0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$) на 20 – 25 % больше, чем в чистом цинковом растворе. Восстановление ионов железа (III) сульфидным цинковым концентратом по сравнению со сфалеритом протекает с большей скоростью, и она возрастает в присутствии ионов меди в растворе (рисунок 5). Последнее может быть объяснено тем, что образуются и действуют, наряду с имеющимися в цинковом концентрате природными, новые, более активные («свежие») гальваноземента, в которых основной анодной составляющей является сфалерит.



1 – восстановитель сфалерит ($C_{Cu^{2+}} = 1,5 \text{ г/дм}^3$);

1' - восстановитель сфалерит (без Cu^{2+});

2 – восстановитель сульфидный концентрат ($C_{Cu^{2+}} = 1,5 \text{ г/дм}^3$);

2' - восстановитель сульфидный концентрат (без Cu^{2+}).

Условия опыта: $C_{Zn} = 80 \text{ г/дм}^3$; $C_{Fe^{3+}}^{нач} = 20 \text{ г/дм}^3$; $C_{H_2SO_4} = 35 \text{ г/дм}^3$; $t = 80^\circ C$;

$\tau = 1 \text{ ч}$

Рисунок 5 – Зависимость степени восстановления железа (III) от расхода восстановителя

Для определения оптимальных параметров процесса восстановления ионов железа (III) до иона железа (II) было использовано планирование эксперимента, которое позволило сократить затраты времени на эксперимент, а также получить математическую модель изучаемого процесса.

В качестве параметра оптимизации выбрана степень восстановления ионов железа (III) до ионов железа (II). В качестве переменных (факторов) выбраны следующие: расход сульфидного концентрата (% , г / дм³); продолжительность опыта (мин.); температура (°C).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1 Измерены электродные потенциалы сульфидов металлов (Zn, Pb, Cu, Fe) в сернокислых цинковых и цинкжелезистых растворах в зависимости от состава растворов и температуры.

2 Установлено, что в присутствии ионов железа (III) и при повышении температуры электродные потенциалы изученных сульфидов металлов становятся электроположительнее в растворах по составу близких к реальным (Zn²⁺ - 100 г/дм³, H²SO⁴ - 35 г/дм³, Fe³⁺ - 25 г/дм³, температуре 80 °C) сульфиды по величине их электродных потенциалов располагаются в следующий ряд: PbS – ZnS – CuFeS₂.

3 Изучен процесс восстановления ионов железа (III) моносульфидами и полисульфидным материалом – сульфидным цинковым концентратом. Установлено, что степень восстановления железа (III) сульфидным концентратом выше, благодаря работе гальванопар – ZnS – MeS, в которых сфалерит играет роль анодной составляющей.

4 Изучена кинетика процесса восстановления ионов железа (III) сфалеритом. Найденная величина энергии активации свидетельствует о диффузионном характере протекания указанного процесса.

5 Исследовано влияние ионов меди на скорость восстановления ионов железа (III) сульфидными. Возрастание скорости восстановления ионов железа (III) в присутствии ионов меди в растворе подтверждает высказанное предположение о действии гальванических элементов при применении полисульфидного восстановителя – цинкового концентрата.

6 На основании изучения процесса восстановления ионов железа (III) с использованием метода планирования экспериментов получено регрессионное уравнение, позволяющее выбрать рациональные параметры указанного процесса при гидрометаллургической переработке цинксодержащих промпродуктов.

Оценка полноты решения поставленных задач На основании проведенных исследований определены электродные потенциалы сульфидов цинка, свинца и халькопирита в сернокислых растворах, содержащих железо(III), изучены кинетика процесса восстановления ионов железа (III) в сернокислом цинковом растворе моносульфидным цинковым минералом и полисульфидным цинковым минералом, предложен механизм восстановления ионов железа (III) сульфидным цинковым концентратом.

Задачи, поставленные при обосновании направления и этапов исследования выполнены полностью.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения.

Использование данных исследований по восстановлению ионов железа (III) в сернокислом цинковом растворе сульфидным цинковым концентратом будет иметь положительный экономический эффект при гидрометаллургической переработке цинксодержащих промпродуктов за счет экологической составляющей и безреагентности процесса.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов. Данных, полученных в результате лабораторных исследований процесса восстановления ионов железа (III) в сернокислом цинковом растворе полисульфидным цинковым минералом достаточно для проведения опытно-промышленных испытаний на цинковых заводах.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Магистерская диссертация и представленные в ней результаты соответствуют современному научному уровню. Проведенные исследования обеспечили решение поставленных задач.

Набиева Айжан Дулатовна
Исследование процессов восстановления железа (III)
моносulfидным и полисulfидным материалом при очистке
сulfатных цинковых растворов
Специальность 6N0709 – Metallургия

АННОТАЦИЯ

Актуальность проблемы.

При гидрометаллургической переработке цинковых кеков образуются сернокислые растворы, содержащие железо, которое можно выводить из процесса в виде труднорастворимых соединений – ярозита и гетита. Кроме того данная гидрометаллургическая схема позволяет извлекать из цинковых кеков редкие элементы, в частности индий. При осаждении железа в виде гетита оно должно присутствовать в растворе в форме двухвалентных ионов Fe (II).

В условиях цинкового производства вещества, используемые в качестве восстановителей ионов железа (III) должны исключать загрязнение растворов компонентами этих материалов, удовлетворять требованиям безотходной технологии и обеспечивать безопасные условия труда.

С этой точки зрения из большого числа твердых, жидких и газообразных веществ, способных восстанавливать ионы железа (III), представляются рациональными сульфидные соединения тяжелых цветных металлов.

В настоящей работе в связи с недостаточностью литературных данных были изучены электрохимические свойства и механизм поведения сульфидов тяжелых цветных металлов в сернокислых растворах, близких по составу к производственным, получающимся при высокотемпературном выщелачивании цинковых кеков.

Объект исследования

Объектом исследования являлись сернокислые цинковые растворы, содержащие ионы железа (III), моносulfидные и полисulfидные цинковые минералы.

Цель работы. Проведение комплекса исследований по восстановлению ионов трехвалентного железа в растворах, полученных при высокотемпературной гидрометаллургической переработке цинксодержащих промпродуктов моносulfидным и полисulfидным цинковым минералом и установлению влияния их вещественной составляющей на процесс.

Научная новизна работы

- установлено, что процесс восстановления ионов железа (III) сульфидным цинковым концентратом протекает с большей скоростью, чем чистыми сульфидами металлов. Степень восстановления ионов трехвалентного железа при использовании в качестве восстановителя сульфидный цинковый концентрат на 15%, 31% и 54% больше, чем при использовании сфалерита, галенита и халькопирита соответственно;
- предложен механизм восстановления ионов железа (III) сульфидным цинковым концентратом, объясняющий увеличение степени восстановления

ионов железа (III) образованием микрогальванопар на поверхности восстановителя.

Практическая ценность работы.

На основании изучения процесса восстановления ионов железа (III) полисульфидным концентратом с использованием метода планирования экспериментов получено регрессионное уравнение, позволяющее выбрать рациональные параметры указанного процесса при гидрометаллургической переработке цинковых кеков.

Перспективы исследований

Результаты лабораторных исследований процесса восстановления ионов железа (III) в сернокислом цинковом растворе сульфидным цинковым концентратам достаточны для разработки технологического регламента проведения опытно-промышленных испытаний на цинковых заводах.

Айжан Дулатқызы Нәбиева
Сульфаттық мырыштық ерітінділерді тазалау кезінде моносульфидті және полисульфидті материалмен темірді (III) қалпына келтіру үрдісін зерттеу
Мамандығы 6N0709 – Metallургия

АҢДАТПА

Проблеманың өзектілігі.

Мырыштық кектерді гидрOMETаллургиялық қайта өңдегенде құрамында темірі бар күкірт қышқылды ерітінділер пайда болады, яғни осы үрдістен ерітілуі қиын қосылыстарды - ярозит пен гетитті шығаруға болады. Бұдан басқа осы гидрOMETаллургиялық сұлба мырыштық кектерден сирек элементтерді, соның ішінде индийді шығаруға мүмкіндік береді. Темірді гетит түрінде тұндырғанда ол Fe (II) екі валентті иондар түрінде болуы қажет.

Мырышты өндіру жағдайларында темір (III) иондарын тотықсыздандырғыш ретінде қолданылатын заттар ерітінділерді бұл материалдың компоненттерімен ластауды болдырмау керек, қалдықсыз технология талаптарын қанағаттандырып, еңбектің қауіпсіздік шарттарын қамтамасыз етуі керек.

Осы көзқарастан темір иондарын (III) тотықсыздандыруға қабілеті бар көптеген қатты, сұйық және газ тәріздес заттардың арасынан ең қолайлысы ауыр түсті металдардың сульфидтік қосылыстары болып табылды.

Осы жұмыста әдеби мәліметтердің жеткіліксіздігіне байланысты мырыш кектерін жоғары температуралық ерітінділеуден кейін алынатын құрамы өндірістік құрамға жақын күкірт қышқылды ерітінділерде ауыр түсті металдар сульфидтерінің электрохимиялық қасиеттері мен жүру механизмі қарастырылды.

Зерттеу нысаны

Зерттеу нысаны құрамында темір иондары (III), моносульфидті және полисульфидті мырыш минералдары бар күкірт қышқылды мырыштық ерітінділер болып табылады.

Жұмыстың мақсаты.

Құрамында мырыш бар өндірістік өнімдерді моносульфидті және полисульфидті мырыш минералымен жоғары температуралық гидрOMETаллургиялық қайта өңдеуден кейін алынған ерітінділерде үш валентті темір иондарын тотықсыздандыру және олардың заттық құрамының үрдіске әсер етуін қарастыру бойынша зерттеулер жүргізу.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы

- темірдің (III) иондарын сульфидтік мырыш концентраттарымен тотықсыздандыру үрдісі таза метал сульфидтерімен салыстырғанда жоғары жылдамдықпен өтетіндігі белгіленді. Тотықсыздандырғаш ретінде сульфидтік мырыш концентратын қолданғанда сфалерит, галенит және халькопиритті қолданумен салыстырғанда үш валентті темір иондарын тотықсыздану дәрежесі сәйкесінше 15%, 31% және 54%-ға артады;

- темірдің (III) иондарының тотықсыздану дәрежесінің жоғарылауы тотықсыздандырғыштың үстіндегі микрогальванобулардың түзілуімен түсіндірілетін темір (III) иондарын сульфидтік мырыш концентраттарымен тотықсыздандыру механизмі ұсынылды.

Жұмыстың тәжірибелік құндылығы

Эксперименттерді жоспарлау әдісін қолданумен темір (III) иондарын полисульфидті концентратпен тотықсыздандыру үрдісін зерттеу негізінде мырыш кектерін гидрометаллургиялық қайта өндеуде көрсетілген үрдістің рационалды параметрлерін таңдауға мүмкіндік беретін регрессиялық теңдік алынды.

Зерттеудің болашағы

Темір (III) иондарын күкіртқышқылды мырыштық ерітіндіде сульфидтік мырыш концентратымен тотықсыздандыру үрдісін зертханалық зерттеу нәтижелері мырыш зауыттарында тәжірибелік-өндірістік зерттеулерді өткізудің технологиялық регламентін әзірлеу үшін жеткілікті.

Nabiyeva Aizhan Dulatovna

The research of the reduction processes of iron (III) by monosulfide and polysulfide zinc materials during zinc sulfate solution cleaning

Specialty 6N0709 – Metallurgy

ANNATATION

The urgency of the problem

In hydrometallurgical processing of zinc cakes sulfuric acid solutions containing iron are formed, where iron can be output from the process in the form of insoluble compounds - jarosite and goethite. In addition, this hydrometallurgical scheme allows to extract from zinc cakes rare elements, in particular indium. During the deposition of iron in a goethite it must be present in solution in the form of divalent ions Fe (II).

In the production of zinc chemicals used as reducing the iron (III) should exclude pollution solutions components of these materials to meet the requirements of non-waste technologies and provide safe working conditions.

From this point of view of a large number of solid, liquid and gaseous substances capable of restoring iron ions (III), are represented by rational sulfide compounds of heavy non-ferrous metals.

In this study, the paucity of published data, electrochemical properties and mechanism of the behavior of sulphides of heavy non-ferrous metals in sulfuric acid solutions with composition close to production, obtained under high-temperature leaching of zinc cakes were studied.

The object of study

Object of study is sulfuric acid zinc solutions containing iron ions (III), monosulfide and polysulfide zinc minerals.

Objective. Conducting complex research on the restoration of trivalent iron ions in the solutions obtained by hydrometallurgical processing of high-zinc-containing middlings monosulfide and polysulfide zinc mineral and establish their influence on the real component of the process.

Scientific novelty

- it is found that the recovery process of iron (III) sulfide zinc concentrates proceeds with greater speed than pure metal sulfides. The degree of reduction of trivalent iron ions when used as a reductant sulfide zinc concentrate by 15%, 31% and 54% higher than with sphalerite, galena and chalcopyrite, respectively;

- a mechanism for recovery of iron (III) sulfide zinc concentrates, which explains the increase degree of reduction of iron ions - proposed reduction mechanism of iron (III) sulfide zinc concentrates, which explains the increase degree of reduction of iron (III) formation mikrogalvanopar on the surface of a reducing agent is proposed.

The practical value of the work.

Based on the study of the recovery process of iron (III) polysulfide concentrate using the design of experiments by the regression equation, allowing to select rational parameters of this process for the hydrometallurgical processing of zinc cakes is obtained.

Prospects for further research

Results of laboratory studies the recovery process of iron (III) in sulfuric acid solution of zinc sulfide zinc concentrates are sufficient for the development of production schedules for pilot tests on the zinc works.