

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АБУ РАЙХАНА БЕРУНИЙ**

**ФАКУЛЬТЕТ ГЕОЛОГИ И ГОРНОГО ДЕЛА**

**Кафедра «Металлургия»**

*На правах рукописи*

УДК

**ХАЙДАРОВ ЖАХОНГИР РУЗИМУХАММАДОВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ЦЕМЕНТАЦИОННОЙ  
ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА ЦИНКА ОТ ПРИМЕСЕЙ**

**Специальность 5А310301 - Metallургия (цветные металлы)**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание академической степени  
МАГИСТРА**

**Научный руководитель:**  
\_\_\_\_\_ **к.т.н. Мавлонов А.С.**

**Ташкент - 2014**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛУРГИИ ЦИНКА.....</b>	<b>9</b>
1.1. Сведения о сырьевой базе производства цинка и его применении в народном хозяйстве.....	9
1.2. Способы очистки растворов сульфата цинка от примесей...15	
1.3 Современное состояние цементационной очистки растворов сульфата цинка.....	16
1.4. Выводы по главе 1.....	34
<b>Глава 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>36</b>
2.1. Объекты исследований.....	36
2.2. Методика исследований.....	37
2.2.1. Методика проведения сернокислотного выщелачивания....	37
2.2.2. Методика проведения цементационной очистки цинксодержащих растворов.....	39
<b>Глава 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЦЕМЕНТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ.....</b>	<b>41</b>
3.1. Сущность химических и электрохимических реакций.....	41
3.2. Электрохимическая природа процесса цементации примесей.....	42
3.3. Скорость процесса цементации.....	48
3.4. Выводы по главе 3.....	52
<b>Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЦЕМЕНТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ЦИНКОВЫХ РАСТВОРОВ.....</b>	<b>53</b>
4.1. Очистка сульфатных цинковых растворов от меди, кадмия, кобальта и никеля.....	53
4.2. Термодинамическое обоснование цементации меди из цинковых растворов цинковой пылью.....	55

4.3.	Цементация меди и кадмия из растворов сульфата цинка...57
4.4.	Исследование кинетики цементации кобальта и никеля из промышленных растворов.....59
4.5.	Выводы по главе 4.....64
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....66</b>
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....68</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы.** Благоприятный климат, громадные минерально-сырьевые ресурсы, большие запасы стратегических материалов выводят Узбекистан в число богатейших стран региона и мира. На карте мира не много государств, которые владели бы такими богатствами, которыми располагает земля Узбекистана.

В Узбекистане найдены практически все элементы периодической системы Менделеева. Сегодня выявлено более 2,7 тысячи месторождений и перспективных рудопроявлений различных полезных ископаемых, включающих около 100 видов минерального сырья, из которых более 60 уже вовлечены в производство. Разведано более 900 месторождений, в которых подтвержденные запасы оцениваются в 970 млрд. долларов США. При этом следует отметить, что общий минерально-сырьевой потенциал оценивается более чем в 3,3 триллиона долларов США [1].

Цветная металлургия является одной из важнейших отраслей промышленности. Критическое состояние сырьевой базы, применение устаревших малоэффективных и экологически опасных технологий заставляет предприятия цветной металлургии вовлекать в производство вторичное сырье и техногенные отходы. Переработка многокомпонентного первичного цинкового сырья, техногенных отходов (пылей, шламов, кеков) с использованием серноокислотного выщелачивания сопровождается образованием сульфатных растворов сложного состава [2,3].

Для электролиза цинковых растворов с получением качественного цинкового катодного осадка необходимо очистить цинковый раствор от примесей, так как они могут загрязнить катодный металл, снижают выход цинка по току, разрушают поверхность алюминиевых катодов и приводят к ускоренному износу свинцовых анодов.

Очистку растворов проводят с использованием реакции цементации на металлическом цинке. Данный способ очистки имеет свои недостатки: значительный (до 2-4 кратного) избыток цементатора; высокая стоимость используемых цинковых порошков; активность цинковых порошков в среднем

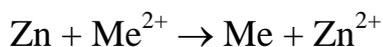
не превышает 60-70 %; значительное количество порошка при цементации затрачивается на нейтрализацию кислоты в очищаемом растворе; требуется четкий контроль pH; цементные осадки содержат свыше 10-15 % непрореагировавшего цинка и требуют дополнительной переработки. Цементационная очистка растворов от других примесей еще более проблематична, а для определенного состава растворов и вовсе невозможна [4].

Исходя из этого, исследование процессов кинетики и механизма цементационной очистки цинковых растворов на сегодняшний день является весьма **актуальной**.

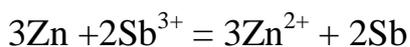
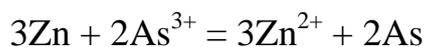
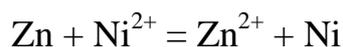
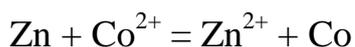
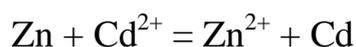
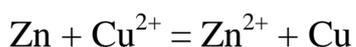
**Степень изученности проблемы.** Технический прогресс в гидрометаллургическом производстве цинка тесно связан с совершенствованием методов очистки растворов сульфата цинка от примесей. От чистоты цинковых растворов, направляемых на электролиз, зависит качество выпускаемого металла, расход электроэнергии, экономика гидрометаллургического производства в целом, а также при наличии цинковых растворов высокой степени чистоты, обеспечиваются условия применения на практике механизированной сдирки катодного цинка.

Исходя из наличия и свойств примесей в цинковых растворах на практике применяют химические и электрохимические методы очистки. Из них основным и завершающим способом очистки является способ очистки растворов цинковой пылью, называемый цементацией, т.е. метод контактного вытеснения металлов с более положительным электродным потенциалом, чем у цинка. Эта возможность определяется положением металлов в ряду электродных потенциалов. Металлы с меньшим электродным потенциалом, вытесняют из раствора металлы с большим электродным потенциалом.

Процесс цементации примесей цинковой пылью представлен в общем виде химической реакцией



Следовательно, очистка раствора от меди, кадмия, кобальта, никеля, сурьмы и мышьяка будет протекать по следующим реакциям:



Из раствора, содержащего все перечисленные примеси, в первую очередь цементируется медь.

В мировой практике гидрометаллургии цинка применяют различные способы и схемы очистки цинковых растворов цинковой пылью. Наблюдается тенденция применения непрерывных схем очистки в одну стадию и более, а в качестве активирующего вещества солей мышьяка и сурьмы [4 - 8].

### **Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.**

Исходя из вышеизложенных проблем, диссертационная работа была выполнена в соответствии с госбюджетной темой «Разработка ресурсо- и энергосберегающих технологий переработки местных минеральных ресурсов и вторичных техногенных образований» на кафедре «Металлургия» (2012-2017 гг.) в ТашГТУ.

**Цель исследования** заключается в исследовании механизма и кинетики цементационной очистки растворов сульфата цинка для определения оптимальных условий процесса.

**Задачи исследования.** Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- изучен вещественный и минералогический состав цинковых концентратов;
- определено содержание основных примесей в сернокислых цинковых растворах;
- изучены процессы цементации кобальта при добавке в качестве активирующей добавки раствора сульфата меди, полученного при сернокислотном выщелачивании медно-кадмиевого кека.

**Объект и предмет исследований.** Объектом исследований послужили сульфидные цинковые концентраты ОАО «Алмалыкский ГМК».

**Предметом исследования** является исследование кинетики и механизма технологии цементационной очистки растворов сульфата цинка.

**Методы исследований.** В основу работы положено изучение процессов цементации примесных соединений из растворов сульфата цинка. Для исследований использованы современные химические и физико-химические методы исследований.

**Гипотеза исследования** заключается в исследовании механизма и кинетики процесса цементационной очистки растворов сульфата цинка и определении методов интенсификации цементации.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- механизм цементационной очистки растворов сульфата цинка;
- методы интенсификации процесса цементационной очистки.

**Научная новизна:**

- установлены причины перехода примесных соединений в раствор сульфата цинка при серноокислотном выщелачивании цинковых огарков;
- исследованы кинетические характеристики цементации примесей содержащихся в серноокислых растворах цинка;
- исследованы процессы цементации кобальта с добавкой в качестве активирующих цементацию добавок медного купороса, полученного при серноокислотном выщелачивании медно-кадмиевого кека.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Результаты исследований кинетики и механизма цементационной очистки растворов сульфата цинка от примесей являются новыми и вносят определенный вклад в развитие науки о комплексном использовании минерально-сырьевой базы Узбекистана.

**Реализация результатов.** Полученные результаты использованы в учебном процессе при чтении курсов «Металлургия тяжёлых цветных металлов» и «Теория и аппаратура гидрометаллургических процессов» для бакалавров направления 5520400 «Металлургия».

**Апробация работы.** Основные положения диссертации докладывались на ежегодных конференциях молодых ученых, а также на Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы рационального недропользования» прошедшей в сентябре 2013 года в г. Ташкент.

**Опубликованность результатов.** Основные положения диссертационной работы опубликованы в материалах научно-практических конференций молодых ученых ТашГТУ, проведенных в 2012-2014 годах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 разделов и заключения, содержит 69 страниц текста, включая 13 иллюстраций, 11 таблиц, список литературы из 24 наименований.

Выражаю глубокую благодарность всем сотрудникам кафедры «Металлургия» ТашГТУ за постоянную методическую помощь и ценные консультации при подготовке диссертации.

## Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛУРГИИ ЦИНКА

### 1.1. Сведения о сырьевой базе производства цинка и его применении в народном хозяйстве

Цинк - химический элемент второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева с порядковым номером 30 и атомной массой 65,38. Металлический цинк имеет синевато-белый цвет. Температура плавления цинка равна 419,5°C, температура кипения 905,4°C. Цинк кристаллизуется в гексагональной системе. Плотность литого металла составляет 7,13 г/см<sup>3</sup>, расплавленного металла 6,92 г/см<sup>3</sup>.

Пластические свойства цинка изменяются в зависимости от температуры нагрева. При комнатной температуре цинк хрупок, в пределах 100-150° С становится тягучим и легко прокатывается в тонкие листы. При 250°C он вновь делается непригодным к механической обработке [9].

Основное количество цинка добывают из сульфидных и окисленных цинковых руд. В последнее время возрастает удельный вес вторичного сырья - цинкосодержащих шлаков, а также различных полупродуктов свинцового, медного и оловянного производств.

Известно более 60 цинковых минералов. Наиболее распространены сернистые и кислородные соединения цинка. Из них промышленное значение имеют главным образом следующие минералы: сфалерит, или цинковая обманка (ZnS), марматит ( $m \text{ZnS} \cdot n \text{FeS}$ ), смитсонит ( $\text{ZnCO}_3$ ) и каламин ( $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$ ). Цинковым минералам сопутствуют в рудах кадмий, индий, таллий, галлий, селен, теллур, ртуть, висмут, золото, серебро, а также кобальт, германий, мышьяк, сурьма и другие элементы. Вмещающие горные породы состоят обычно из кварца ( $\text{SiO}_2$ ), известняка ( $\text{CaCO}_3$ ), доломита ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), барита ( $\text{BaSO}_4$ ) и других минералов [5-7].

Сульфидные цинковые руды можно разделить на свинцово-цинковые, медно-цинковые и свинцово-медно-цинковые (полиметаллические).

Свинцово-цинковые руды содержат в основном минералы галенит ( $\text{PbS}$ ), сфалерит ( $\text{ZnS}$ ), марказит ( $\text{FeS}_2$ ), пирит ( $\text{FeS}_2$ ), церуссит ( $\text{PbCO}_3$ ). Часто им сопутствует барит ( $\text{BaSO}_4$ ).

Как правило все сульфидные цинковые руды подвергают флотационному обогащению с получением в зависимости от состава руды цинковых, свинцовых, медных и пиритных концентратов.

Примерный состав некоторых цинковых концентратов, получаемых в результате обогащения сульфидных цинковых руд, следующий, %: 40,0-56,6 Zn; 0,13- 3 40 Pb; 0,15-2,25 Cu; 2,50-19,0 Fe; 30,4-37,0 S; 0,10- 0,66 Cd; 0,03-0,29 As; 0,01-0,07 Sb; 0,001-0,013 Co. Отдельные руды и соответственно концентраты содержат, кроме указанных элементов, ртуть и висмут.

В зависимости от характера сырья - его химического состава, свойств и качества - в цветной металлургии применяют разнообразные технологические процессы для переработки руд и концентратов. В основном они разделяются на пирометаллургические и гидрометаллургические. В известной мере это деление условно, так как и в тех, и в других процессах применяют, хотя и в различной степени, и пирометаллургические, и гидрометаллургические производственные операции [10].

Пирометаллургические способы заключаются в обработке руд и концентратов нагреванием при высоких температурах. Поэтому эти способы называют иногда огневыми. В отличие от пирометаллургических гидрометаллургические процессы основаны на извлечении металлов из сырья и различных полупродуктов водными растворами кислот и других химических реагентов с последующим выделением металлов из растворов.

Для производства металлического цинка применяют оба указанных метода. При пирометаллургическом, или дистилляционном, способе сульфидные цинковые концентраты предварительно обжигают (окисленные материалы перерабатывают непосредственно), смешивают с восстановителем (уголь, кокс) и нагревают в специальных печах. При этом окисленные соединения цинка восстанавливают до металла, пары цинка улетучиваются и,

охлаждаясь, конденсируются в жидкий металл. В результате пирометаллургической обработки получают два основных продукта: металлический цинк и твердый остаток (раймовка, шлак).

Для нагрева обожженного цинкового концентрата и окисленных руд с восстановителем используют печи с горизонтальными и вертикальными ретортами шахтные и электрические печи. Получаемый пирометаллургическим методом цинк, как правило, загрязнен различными примесями (свинцом, медью, железом, кадмием и др.) и требует дополнительных операций рафинирования. Условия труда на печах с горизонтальными ретортами тяжелые, поэтому предприятия с этим способом производства постепенно закрывают или реконструируют.

По сравнению с дистилляционным методом гидрометаллургический способ имеет ряд преимуществ, главные из них: более полное и комплексное использование сырья, высокая чистота получаемого металла, механизация и автоматизация трудоемких процессов, лучшие санитарно-гигиенические условия труда, меньшая себестоимость продукции.

Сущность гидрометаллургического метода производства цинка заключается в выщелачивании обожженных цинковых концентратов слабым раствором серной кислоты с целью перевода цинка в раствор в виде сульфата, очистке цинкового раствора от примесей, электролитическом осаждении металла из очищенного раствора и плавке катодного цинка в индукционных электропечах.

Производственный процесс получения цинка по гидрометаллургической технологии складывается из следующих основных стадий (рис.1.1.):

1. Подготовка сырья к металлургической переработке.
2. Обжиг цинковых концентратов.
3. Подготовка обожженных продуктов и других материалов к выщелачиванию.
4. Выщелачивание цинксодержащих материалов.
5. Очистка цинковых растворов от примесей.
6. Электролитическое осаждение цинка.
7. Плавка катодного цинка.

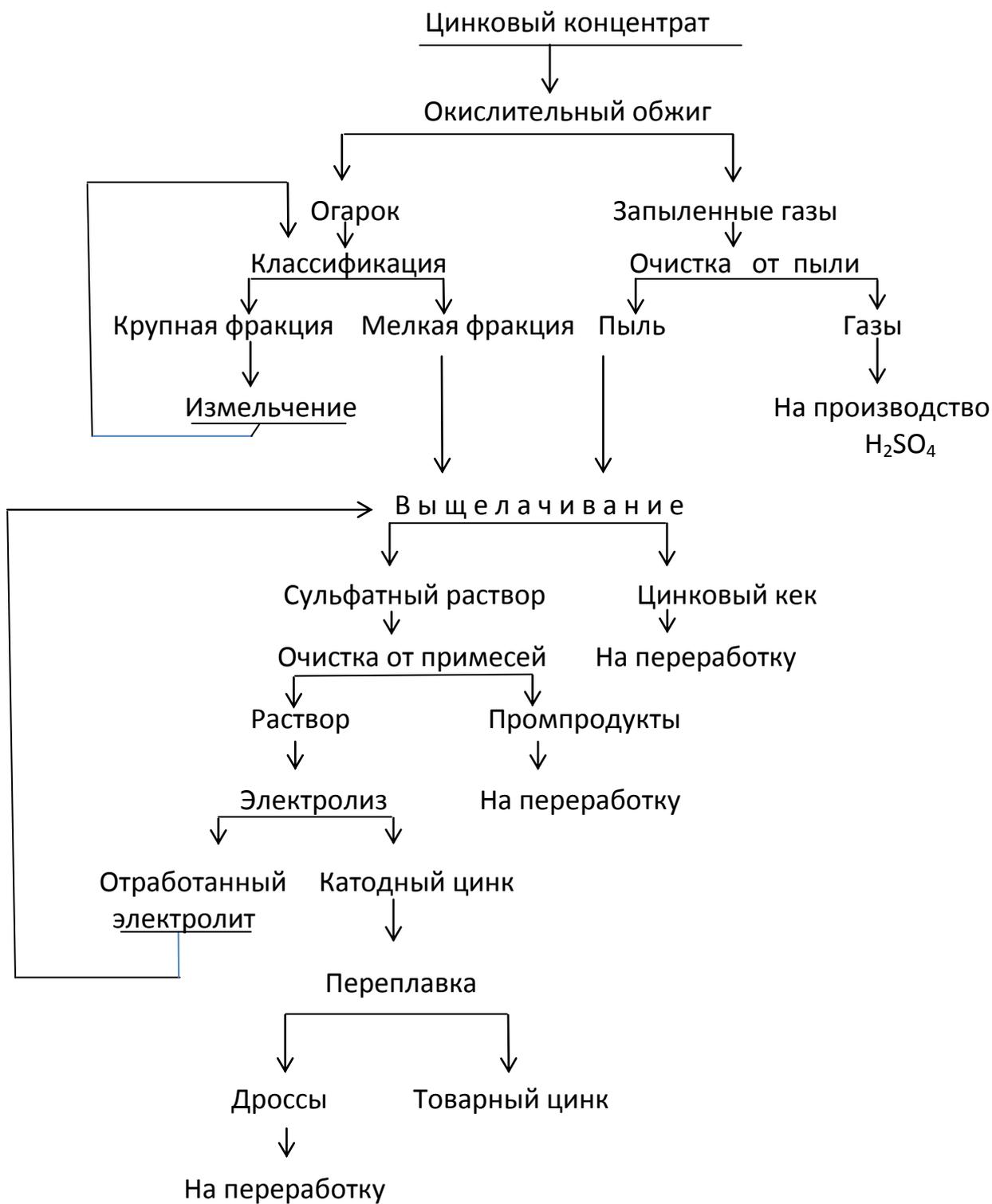


Рис. 1.1. Технологическая схема гидрометаллургического способа переработки цинковых концентратов

Наибольшее количество цинка (40% и более) расходуется на оцинкование листов, труб, проволоки и другой металлопродукции. Объясняется это тем, что цинк хорошо предохраняет железо от коррозии в атмосфере, загрязненной агрессивными газами [11].

США и Канада считают экономически более выгодным строить даже мосты из оцинкованных частей с болтовыми соединениями. Подсчитано, что в этом случае затраты на защиту конструкций моста от коррозии будут в 2,5 раза ниже, чем при их окраске, которую надо периодически обновлять.

Оцинкованные стальные листы применяют для изготовления кузовов автомобилей (США) и различных контейнеров, в приборостроении, транспортном машиностроении, строительстве и в других областях промышленного производства [12].

Много цинка идет на приготовление сплавов для литья под давлением. Больше всего эти сплавы расходуются в странах с развитым автомобилестроением, так как высокие литейные качества сплавов на цинковой основе позволяют получать литые изделия сложной конфигурации практически без дальнейшей механической обработки.

Традиционная область потребления цинка - получение латуни и бронзы. В последние годы наблюдается тенденция к снижению потребления цинка на эти цели в связи с более эффективным его использованием в других отраслях промышленности.

Цинковый прокат находит применение в строительстве, типографском деле, для изготовления сухих батарей и т. д.

Значительное количество металла расходуется на получение окиси цинка и различных химических соединений, которые используются в производстве резины, пластмасс, красок, бумаги, керамических изделий.

В металлургии металлический цинк применяют для рафинирования черного свинца, очистки растворов от примесей и др.

Выпускаемый цинк марок ЦВ00, ЦВ0, ЦВ1 и ЦВ получают в основном способом ректификации или специальными методами рафинирования с суммой

примесей, не превышающей 0,003-0,01,%. Цинк марок ЦВ1 и ЦВ получают также стандартным электролизом. В зависимости от качества цинка его применяют в производстве химически чистых реактивов, в электротехнической промышленности, для научных целей (ЦВ00), в полиграфической и автомобильной промышленности (ЦВО и ЦВ1), для отливки под давлением деталей ответственных авиационных и автомобильных приборов, изготовления окиси цинка, получения цинкового порошка, используемого в аккумуляторной промышленности (ЦВ). Цинк марок Ц0А и Ц0, получаемый электролитическим методом, используют для изготовления цинковых листов в производстве гальванических элементов и цинковых сплавов, обрабатываемых давлением; для горячего и гальванического оцинкования изделий и полуфабрикатов; для изготовления высококачественных сухих цинковых белил, цинкового порошка; для легирования алюминиевых сплавов.

Цинк марки Ц1 употребляют в производстве сплавов, обрабатываемых давлением; для изготовления анодов при гальваническом оцинковании; для получения специальных латуней, медно-цинковых сплавов; для приготовления флюсов при лужении жести, а также порошка, применяемого в химической и металлургической промышленности.

Низшие сорта цинка (Ц2 и Ц3), получаемые дистилляционным способом, применяют в производстве цинковых, медно-цинковых, свинцовистых сплавов и бронз; для изготовления проволоки; для горячего оцинкования изделий и полуфабрикатов; для изготовления цинкового порошка, используемого в химической и металлургической (в том числе при производстве цинка) промышленности [13].

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что цинк находит широкое применение в народном хозяйстве и исследование процессов производства цинка, направленное на улучшение технологических показателей извлечения и повышения качества металла на сегодняшний день весьма актуально.

## 1.2. Способы очистки растворов сульфата цинка от примесей

Технический прогресс в гидрометаллургическом производстве цинка тесно связан с совершенствованием методов очистки растворов сульфата цинка от примесей. Чистота растворов имеет весьма важное значение для технологии и экономики всего производства цинка.

При работе завода на чистых растворах увеличивается производительность гидрометаллургического оборудования, улучшаются процессы отстаивания и фильтрации пульпы, повышается выход по току и снижается расход электроэнергии при электролизе цинка и, как следствие этих и других преимуществ работы на чистых растворах, снижается себестоимость производства цинка. Следует особо отметить значение чистоты растворов для улучшения условий труда в цехах электролиза и механизации сдирки катодного цинка.

Присутствующие в растворах примеси можно условно разделить в зависимости от способов очистки на следующие четыре группы;

I - железо, алюминий, мышьяк, сурьма, германий, индий, галлий, кремнезем.

II - медь, кадмий, кобальт, никель, таллий.

III - хлор, фтор.

IV - калий, натрий, магний, марганец.

Такое деление примесей на группы объясняется наличием у них некоторых сходных свойств, позволяющих применить один способ очистки для нескольких примесей. Так, например, от примесей I группы - железа, алюминия и пр. и частично от меди - растворы можно очистить при нейтрализации пульпы до определенного значения pH. Медь, кадмий, кобальт, никель и таллий удаляют из раствора методом цементации цинковой пылью. Для очистки от хлора и фтора приходится применять специальные реагенты, связывающие их в нерастворимые химические соединения. Последняя, IV группа накапливающихся примесей не поддается известным способам очистки,

поэтому для понижения концентрации, в растворе калия, натрия, марганца и магния приходится обновлять баланс циркулирующих растворов путем вывода из процесса определенного объема растворов [4-6].

Исходя из наличия и свойств примесей, применяют гидролитическую очистку, метод цементации цинковой пылью, химические методы очистки, а также вывод из раствора накапливающихся примесей.

### 1.3. Современное состояние цементационной очистки растворов сульфата цинка

Способ очистки цинковой пылью, называемый процессом цементации, основан на замещении в растворе одних металлов другими. Возможность вытеснения из раствора какого-либо металла другим определяется положением их в ряду электродных потенциалов. Ниже приведены потенциалы некоторых металлов, находящихся в цинковом растворе, В:

Цинк.....	- 0,762	Никель.....	- 0,22
Кадмий.....	- 0,400	Германий.....	- 0,13
Железо.....	- 0,43	Олово.....	- 0,10
Таллий.....	- 0,336	Сурьма.....	+0,25
Индий.....	- 0,33	Мышьяк.....	+0,30
Кобальт.....	- 0,29	Медь.....	+0,34

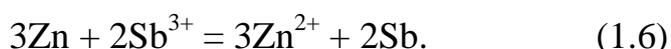
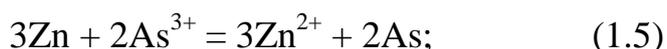
Металлы, обладающие наибольшим отрицательным потенциалом, вытесняют из раствора металлы с меньшим отрицательным или с положительным потенциалами. Следовательно, цинк, имеющий наибольший отрицательный потенциал, должен вытеснять из раствора все перечисленные ниже него металлы. Кадмий в свою очередь вытесняет все последующие металлы.

В общем виде процесс цементации примесей цинковой пылью можно представить следующей электрохимической реакцией:



Эта реакция показывает, что процесс цементации состоит в передаче электронов от цинка другим металлам. В частности, очистка раствора от меди,

кадмия, кобальта, никеля, сурьмы и мышьяка будет протекать по следующим реакциям:



При одновременном присутствии в растворе всех перечисленных выше примесей и ограниченном количестве вводимой в него цинковой пыли в первую очередь будет цементироваться медь. Объясняется это не только тем, что в указанном ряду медь имеет наиболее положительный потенциал, но и тем, что высаживаемый из раствора кадмий также будет цементировать медь. Этим свойством металлов пользуются для организации очистки в несколько стадий и отдельной цементации меди, кадмия и других металлов.

До недавнего времени на некоторых заводах цинковую пыль применяли главным образом для очистки растворов от меди и кадмия. В работе [4] описан способ цементационной очистки сульфатных цинковых растворов от примесей, включающий на одной из стадий очистки цементацию цинковой пылью меди и кадмия в медно-кадмиевый кек с дальнейшим его растворением и с получением кадмиевого раствора и медного кека. В работе [14] описан способ цементационной очистки сульфатных цинковых растворов от примесей, включающий стадию очистки от меди и кадмия до остаточного содержания меди менее 0,5 мг/л и кадмия не более 30 мг/л с получением медно-кадмиевого кека с последующим его выщелачиванием до медного кека и конечную стадию очистки от оставшихся примесей с подачей раствора медного купороса и сурьмосодержащей добавки.

В настоящее время большинство предприятий перешло на так называемую комплексную очистку с целью удаления из растворов не только меди и кадмия, но и кобальта, никеля, германия, мышьяка, сурьмы и других примесей. В связи с комплексным характером этого способа очистки важно знать влияние различных факторов на скорость и глубину очистки растворов от различных примесей цинковой пылью.

К числу основных факторов, влияющих на ход и степень очистки растворов цинковой пылью, относятся: состав исходного нейтрального слива и количество находящихся в нем взвешенных твердых частиц, качество и расход цинковой пыли, температура и продолжительность операции, наличие в растворе окислителей, в первую очередь кислорода воздуха, а также различные добавки, активизирующие действие цинковой пыли.

В нейтральном сливе сгустителей, поступающем на очистку, обычно содержится от 0,5 до 3 г/л твердого, которое состоит из остатков от выщелачивания огарка или возгонов и осажденных в процессе нейтрализации кислоты гидроокисей металлов и кремниевой кислоты. Наличие в растворе твердых веществ увеличивает расход цинковой пыли, ухудшает состав медно-кадмиевого кека и замедляет фильтрацию пульпы после очистки.

Кроме того, как показали исследования ВНИИцветмета [15], твердые частицы в нейтральном сливе являются источником загрязнения растворов при очистке железом, мышьяком, сурьмой. Так, трехвалентное железо, находящееся в осажденных соединениях, восстанавливается цинковой пылью до двухвалентного и тем самым способствует переходу его в раствор. Замечено, что чем больше содержание твердого в сливе, тем больше железа переходит в раствор при очистке.

Поэтому желательно, чтобы на очистку направлялся нейтральный слив, либо хорошо осветленный с низким содержанием твердого, либо после предварительной фильтрации. Проведенные в свое время на Лениногорском цинковом заводе опытно-промышленные испытания медно-кадмиевой очистки

отфильтрованного верхнего слива сгустителей показали следующие результаты, приведенные в табл. 1.1. [4-7]

Таблица 1.1

Сравнительные результаты очистки нейтрального слива сгустителей цинковой пылью до и после фильтрации

Способ очистки	Кратность расхода цинковой пыли к теоретическому	Содержание в кеке, %		
		Cd	Cu	Zn
В одну стадию без фильтрации верхнего слива.....	2,8	3,0-3,4	12-13	45-46
В две стадии без фильтрации .....	2,5	3,7	14,2	39,8
В одну стадию после фильтрации.....	1,9	5,5-6,0	20-22	26-28

Эти данные показывают, что расход цинковой пыли на очистку предварительно отфильтрованного слива снижается более чем на 30%, а содержание в кеке меди и кадмия возрастает почти в два раза.

На ряде зарубежных цинковых заводах - «Рисдон» (Австралия), «Корпус Кристи» (США), «Валлифилд» (Канада) и др. - нейтральный слив сгустителей перед направлением на очистку цинковой пылью предварительно фильтруют в барабанных фильтрах, фильтрах Бурта и других аппаратах. Однако широкого распространения в мировой практике эта операция пока не получила из-за низкой скорости фильтрации и соответственно высокой стоимости затрат на нее [15].

Многочисленными исследованиями и заводской практикой установлено, что с повышением концентрации цинка в растворе очистка от примесей цинковой пылью замедляется. Отмечается также положительное влияние ионов меди на цементацию кадмия, никеля и кобальта и вредное влияние ионов мышьяка и сурьмы. Очистка от примесей идет быстрее, когда концентрация их в растворе выше, и наоборот.

В связи с тем, что на 1 м<sup>3</sup> раствора расходуется примерно 3 - 4 кг цинковой пыли, большое значение имеет ее крупность и активность

(содержание металлической части) для создания необходимого контакта с примесями. Теоретически, чем мельче цинковая пыль, тем лучше. Количество частиц размером 74 мкм должно быть не менее 60%. Активность цинковой пыли допускается в пределах 70 - 95%. В последние годы для грубой очистки начинают применять и цинковые гранулы в сочетании с аппаратами особой конструкции. Наилучшую цинковую пыль получают путем дистилляции металлического цинка и конденсации паров цинка при низких температурах. Производство такой пыли организовано на Беловском цинковом заводе. Более высокая активность этой пыли, получаемой из низкосортного металла, по сравнению с пылью, приготавливаемой из электролитного цинка на гидрометаллургических заводах, объясняется не только способом её производства, но и повышенным содержанием в исходном материале свинца, меди, сурьмы и других металлов, активирующих действие цинка.

Для обеспечения глубокой очистки растворов от примесей, т. е. более полного удаления их, требуется определенный избыток цинковой пыли против теоретически необходимого. Этот избыток нужен также и для того, чтобы предотвратить обратный переход некоторых примесей в раствор из осадка (кадмия и др.). Обычно фактический расход цинковой пыли в 2-3 раза превышает теоретически необходимый и тем выше, чем чище должен быть нейтральный электролит.

Повышение температуры растворов ускоряет их очистку. Высокая температура (80-90° С) особенно необходима тогда, когда требуется очистить растворы от кобальта, никеля, мышьяка и сурьмы. Вместе с тем повышение температуры приводит к окислению кадмия и обратному переходу его в раствор. Поэтому для каждой стадии очистки в зависимости от характера примесей выбирают свою оптимальную температуру.

Поскольку цементация цинковой пылью - процесс восстановительный, то наличие в растворе окислителей отрицательно сказывается на качестве очистки. К окислителям относятся в первую очередь кислород воздуха, а также ионы

металлов высшей валентности, например, трехвалентного железа, которые также способствуют обратному переходу в раствор осажденных примесей.

Для полноты очистки требуется довольно длительный контакт цинковой пыли с очищенным раствором. Это достигают путем перемешивания раствора с пылью в течение иногда нескольких часов. Однако чрезмерно большая продолжительность перемешивания способствует окислению и растворению вытесненных из раствора примесей кислородом воздуха.

Переход на комплексную очистку растворов цинковой пылью вызвал необходимость применения специальных добавок для активации реакций цементации кобальта, никеля, германия и других примесей. Наиболее распространены добавки трехокси мышьяка, металлической сурьмы, ее солей и в меньшей степени  $\alpha$ -нитроза- $\beta$ -нафтола.

В зарубежной практике наиболее распространена так называемая медно-мышьяковая очистка от примесей цинковой пылью, при которой в качестве добавок используют медный купорос и трехокись мышьяка. На предприятиях стан СНГ вместо трехокси мышьяка, являющийся очень токсичным соединением используют соединения сурьмы - ортосульфoантимонат натрия (соль Шлиппе). В последнее время и на зарубежных предприятиях (в Бельгии, Голландии, Канаде и других странах) также стали переходить на очистку соединениями сурьмы [4-8].

Насколько большую опасность для жизни обслуживающего персонала представляет применение трехокси мышьяка, видно из мер предосторожности, принимаемых на цинковом заводе «Коккола» (Финляндия). На этом предприятии в цехе выщелачивания в 14 точках установлены газоанализаторы на мышьяковистый водород, которые срабатывают и посылают импульс на пульт управления, а также включают световой и звуковой сигналы в случае приближения концентрации мышьяковистого водорода в атмосфере цеха к предельно допустимой. Чувствительность приборов составляет  $0,001 \text{ мг/м}^3$ .

Пока очистку цинковой пылью применяли для удаления из растворов только меди и кадмия, не было проблемы вывода из процесса кобальта, так как

последний концентрировался в ксантогенатном кеке при последующей стадии очистки. При комплексной очистке кобальт и никель цементируются вместе с кадмием и переходят в кадмиевый продукт. В производстве кадмия при растворении цементного осадка кобальт остается в цинковом растворе, который необходимо от него очищать.

В отличие от меди, кадмия и даже кобальта никель, германий и таллий находятся в растворах цинкового производства в значительно меньших количествах. Это обстоятельство осложняет осаждение их цинковой пылью совместно с другими примесями и требует знания специфических условий цементации. К сожалению, в технической литературе имеется недостаточно сведений об условиях очистки производственных цинковых растворов от никеля, германия, таллия.

На Челябинском цинковом заводе проведена исследовательская работа по осаждению никеля и германия цинковой пылью [16]. Исследования показали, что между концентрацией кадмия после первой стадии очистки и глубиной очистки от никеля и германия на второй стадии есть определенная взаимосвязь, а именно: увеличение содержания кадмия в растворе снижает степень очистки растворов от никеля и германия. Наибольшая глубина очистки от этих примесей (90% Ni, 74% Ge) наблюдается при содержании кадмия около 60 мг/л.

В мировой практике гидрометаллургии цинка применяются самые различные способы и схемы очистки цинковых растворов цинковой пылью. В то же время наблюдается довольно устойчивая тенденция перехода от периодических процессов к непрерывным, от одностадийных и двустадийных схем к многостадийным, от использования трехоксида мышьяка в качестве активирующей добавки к применению солей сурьмы.

При периодическом способе операция очистки состоит из заливки в чан с механическим перемешиванием определенной порции раствора, добавления в несколько приемов расчетного количества цинковой пыли, перемешивания в течение заданного времени и затем фильтрации пульпы на фильтр - прессах. При таком способе очистки удовлетворительные результаты получаются при

расходе цинковой пыли, достигающем иногда трехкратного избытка. К другим недостаткам периодического процесса относятся большое число операций, высокая трудоемкость, непостоянство технологического режима.

Непрерывный способ позволяет значительно интенсифицировать процесс очистки, сократить расход цинковой пыли, улучшить качество раствора и кадмиевого продукта, снизить трудоемкость за счет автоматизации контроля и управления технологическим режимом. Насколько эффективна непрерывная очистка по сравнению с периодической видно из данных завода «Грейт-Фолс» (США), полученных после перехода на непрерывный способ очистки:

	Периодический процесс	Непрерывный процесс
Количество чанов с механическим перемешиванием в работе, шт.....	28	16 (в т.ч. 4 резервных)
Время пребывания раствора в чане, мин.....	120	80
Расход цинковой пыли на чан, кг.....	125	55
Количество рабочих в смену.....	3	1

Высокая производительность и эффективность непрерывного способа очистки явились причиной полного перехода на этот процесс всех цинковых заводов стран СНГ и широкого распространения этого метода за рубежом.

Одностадийную очистку растворов производят за одну операцию, хотя цинковую пыль и добавляют в несколько приемов. При этом получают коллективный цементный осадок, содержащий медь, кадмий, кобальт, никель и другие примеси. Расход цинковой пыли обычно высокий, так как необходим большой ее избыток, чтобы удалить весь кадмий. Одностадийная схема может быть до некоторой степени оправдана при применении ее в тех случаях, когда поступающий на очистку нейтральный раствор содержит небольшое (100-300 мг/л) количество меди, а очистку от кобальта производят химическим способом.

В настоящее время в одну стадию очищают растворы только отдельные зарубежные заводы - «Рисдон» (Австралия), «Серро-де-Паско» (Перу), «Грейт-Фолс» (США), на которых нет необходимости вести многостадийную очистку.

На рис. 1.2 – 1.4 приведены дву-, и трех- четырёхстадийные схемы очистки растворов цинковой пылью.

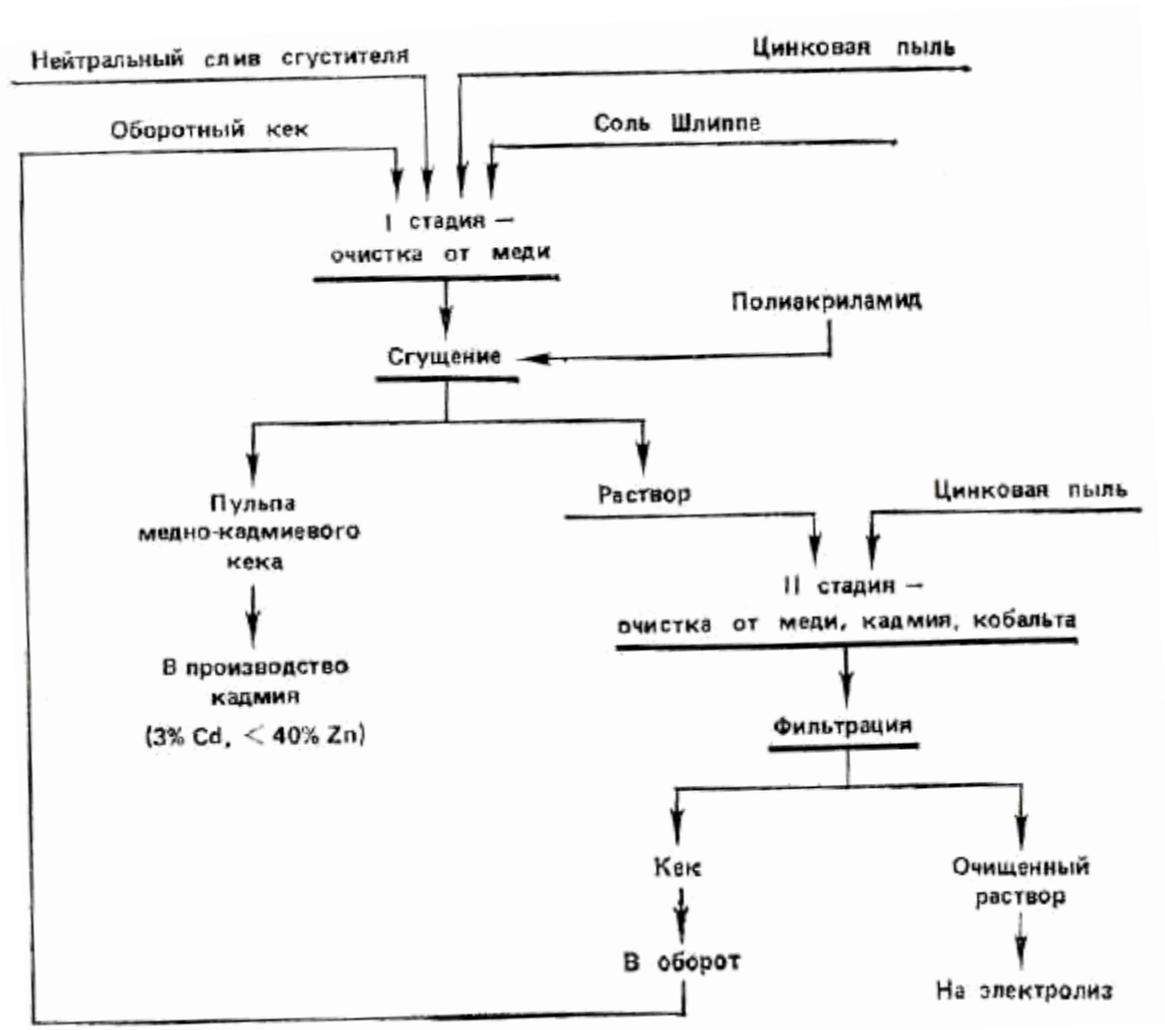


Рис. 1.2. Двухстадийная схема очистки растворов цинковой пылью

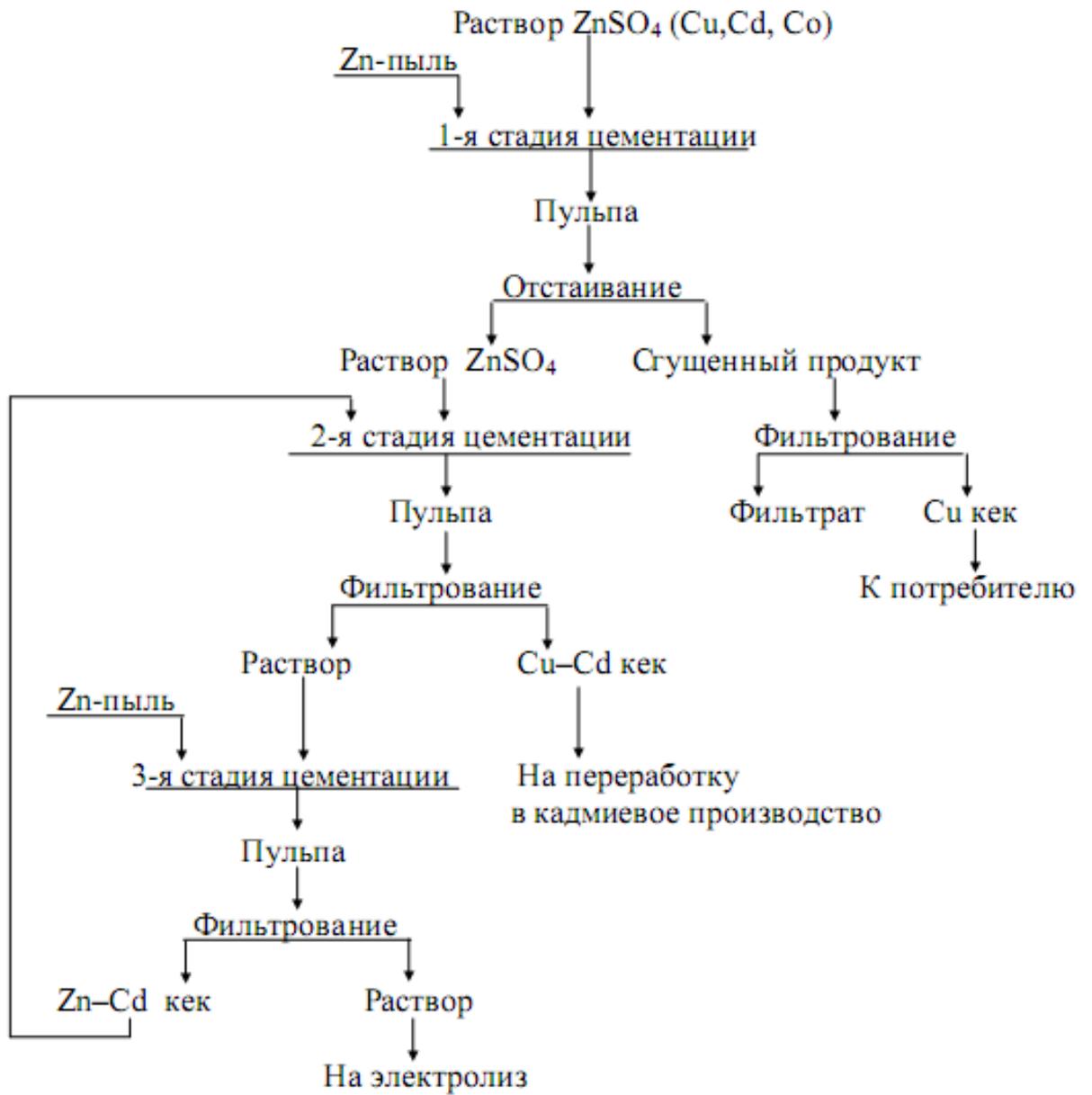


Рис. 1.3. Трехстадийная схема очистки растворов цинковой пылью

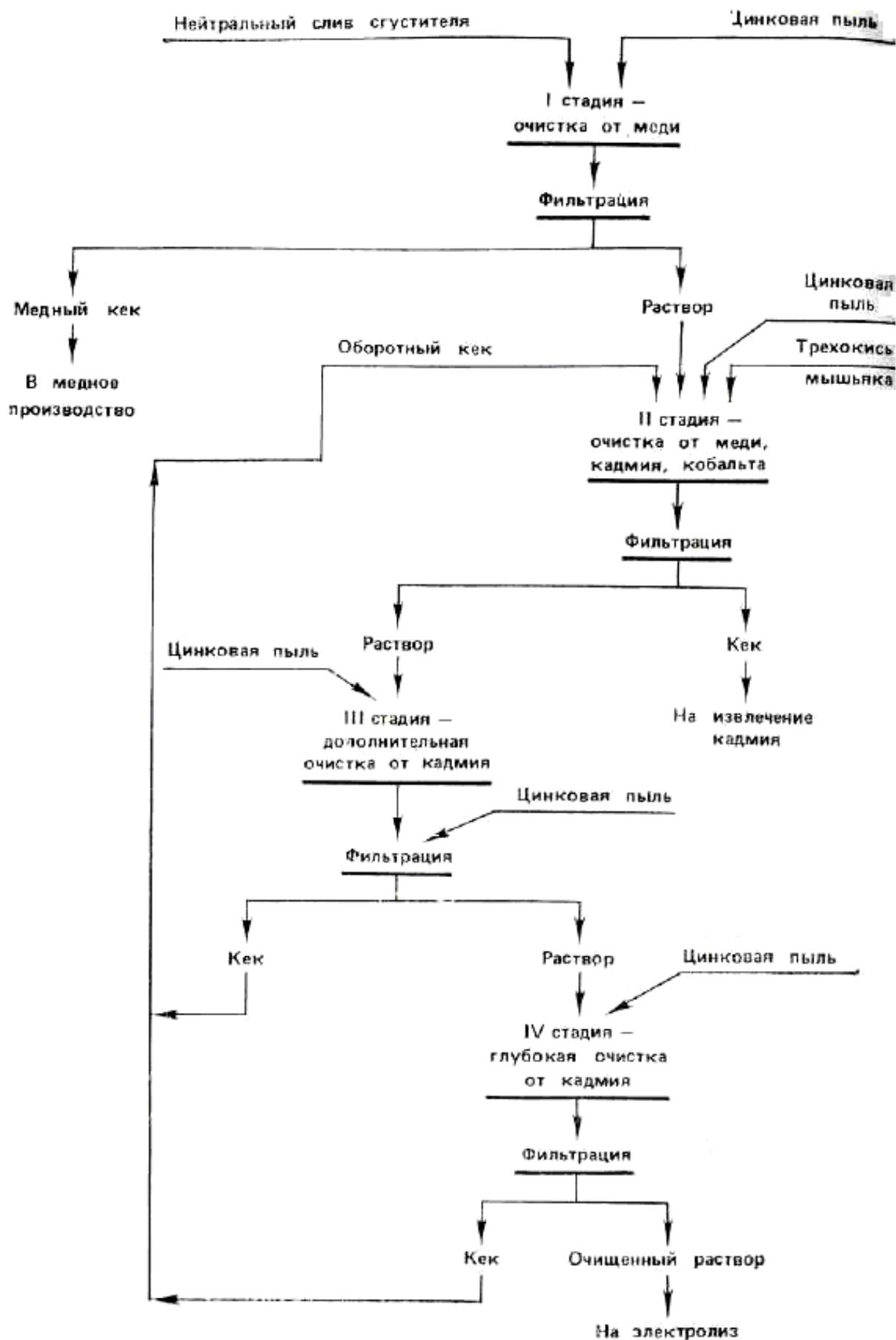


Рис. 1.4. Четырёхстадийная схема очистки растворов цинковой пылью

Как следует из этих схем, задачей первой стадии во всех случаях является в основном очистка растворов от меди. Поскольку медь согласно ряду потенциалов цементируется цинковой пылью в первую очередь и довольно легко, для ее осаждения на первой стадии можно использовать оборотный кек, получаемый на последующих стадиях очистки и содержащий избыток цинка. Тем самым можно снизить или полностью исключить добавку, свежей цинковой пыли на первой стадии очистки.

При двухстадийной схеме на первой стадии в результате цементации осаждается почти вся медь и некоторое количество кадмия. Поэтому получается не медный, а медно - кадмиевый кек, который нуждается в дополнительной обработке для извлечения из него кадмия. В трехстадийной схеме медь на первой стадии осаждается не нацело, в растворе обычно остается 300-500 мг/л, что дает возможность получать практически чистый медный кек, который можно направлять непосредственно в медеплавильное производство.

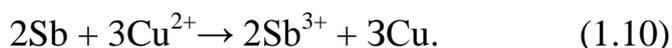
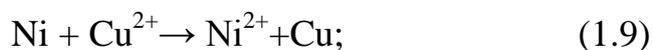
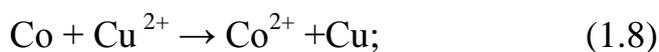
При двухстадийной схеме на второй стадии завершается процесс очистки и должно достигаться заданное по технологии содержание примесей в очищенном растворе. В связи с этим на второй стадии, как правило, расходуют наибольшую часть или все расчетное количество цинковой пыли. Таким образом, на этой стадии совмещаются две не совсем совместимые задачи - очистка раствора от остаточного количества меди, а также от кадмия, кобальта, никеля и глубокая очистка раствора от кадмия. Вследствие этого для проведения глубокой очистки приходится расходовать значительный избыток цинковой пыли, а цементный осадок направлять в оборот на первую стадию, где кадмий переводится в медно-кадмиевый кек. Возврат цементного осадка, содержащего кадмий, кобальт, никель, германий, а также все остальные примеси, осаждаемые цинковой пылью, на первую стадию имеет еще одну отрицательную сторону. При контакте цементного осадка с раствором сульфата цинка, содержащего ионы меди, происходит обратное растворение примесей, несмотря на наличие в осадке избытка цинка для полного осаждения меди (табл. 1.2).

Таблица 1.2.

Увеличение содержания примесей в растворе сульфата цинка при растворении в нем медно-кадмиевого кека

Примесь	Повышение концентрации примесей, в растворе сульфата цинка, мг/л		
	не содержащем меди	Содержащем 245 мг/л меди	Содержащем 1090 мг/л меди
Cu	-1,2	-244,4	-1089
Cd	+40	+120	+442
Co	+1,8	+16,4	+33,9
Ni	Нет	+6,1	+19,3
Sb	*	Нет	+8,3
Ge	*	*	+0,5

Объяснение этому явлению можно, вероятно, найти, если сопоставить электродные потенциалы примесей и меди, согласно которым должны протекать реакции:



Указанного недостатка лишены трех- и четырехстадийные схемы. В них возврат оборотных цементных осадков, содержащих непрореагировавшую цинковую пыль, осуществляется не в первую, а во вторую стадию, где содержание меди в растворе сульфата цинка значительно меньше. В указанных многостадийных схемах первая и вторая стадии очистки предназначены соответственно для осаждения меди и коллективного цементного осадка, содержащего в основном кадмий, а также кобальт, никель, сурьму и другие примеси. Оба эти продукта не являются оборотными и выводятся из процесса.

Третью и четвертую стадии проводят с целью обеспечения глубокой очистки растворов от кадмия и германия. При этом расходуется значительно больший против расчетного избыток цинковой пыли, но абсолютный расход пыли невелик. Оба цементных осадка являются оборотными и направляются во

вторую стадию очистки. Применение большого избытка цинковой пыли позволяет осуществить глубокую очистку растворов от кадмия и германия до долей миллиграмма на литр.

Таким образом, многостадийные (три и четыре стадии) схемы имеют по сравнению с одно- и двустадийными схемами следующие преимущества:

1. Получение растворов сульфата цинка высокой чистоты.
2. Сокращение расхода цинковой пыли.
3. Осаждение меди в товарный продукт - медный кек.

В качестве примера ниже приведены данные четырехстадийной схемы очистки, используемой на заводе «Акита» (Япония). Очистке подвергают нейтральный раствор, содержащий: 110-115 г/л Zn; 0,2-1,2 г/л Cu; 0,25- 0,4 г/л Cd; 8-10 мг/л Co; 10-15 г/л Fe. Показатели очистки этого раствора по стадиям приведены в табл. 1.3 [15].

Таблица 1.3.  
Показатели четырехстадийной очистки растворов на заводе «Акита»  
(Япония)

Показатели	Стадии очистки			
	I	II	III	IV
Температура, °С	70	75	70	65
Продолжительность, мин.	40	100	20	20
Расход цинковой пыли, кг/т	3,7	22,7	4,5	4,9
Распределение цинковой пыли, %.	10	63	13	14
Содержание в растворе после очистки, мг/л:				
цинк*.....	-	-	-	112
медь.....	470	следы	следы	следы
кадмий.....	330	70	7	0,1
железо.....	-	-	-	18
кобальт.....	8-10	0,8	0,8	0,8
* В граммах на литр.				

Из табл. 1.3. следует, что при четырехстадийной очистке относительно небольшим расходом цинковой пыли обеспечиваются высокие показатели чистоты раствора по меди, кадмию и кобальту.

Применяемые на отечественных заводах технологические схемы и результаты очистки растворов цинковой пылью приведены в табл. 1.4.

Большинство отечественных заводов стран СНГ, как это следует из табл. 1.4., применяют двустадийные схемы и только Алмалыкский и Челябинский заводы производят очистку растворов в три стадии. В качестве активирующей добавки повсеместно применяют соль Шлиппе. Как уже говорилось выше, очистку осуществляют непрерывным способом в чанах с механическим перемешиванием, составленных последовательно в серии по два, три, четыре и пять реакторов.

Переток пульпы из одного чана в другой осуществляется по желобам. Кроме того, между чанами установлены центробежные насосы, позволяющие осуществить дополнительную передачу и циркуляцию пульпы с донной части реактора как в последующий, так и в предыдущий аппараты с целью оборота части пульпы, обогащенной металлическим пинком. На ряде заводов с целью выделения непрореагировавшей цинковой пыли для классификации пульпы успешно применяют гидроциклоны.

Работа отделения для непрерывной очистки растворов цинковой пылью организована следующим образом. Исходный нейтральный слив сгустителей непрерывно подают в головной реактор первой стадии. Одновременно в реактор шнековым или тарельчатым питателем дозируют соответствующее количество цинковой пыли (в зависимости от принятой схемы) или равномерно определенными порциями подают пульпу оборотного кека, или то и другое вместе.

Таблица 1.4

## Схемы и способы очистки растворов цинковой пылью

Заводы	Схема очистки	Примерный расход цинковой пыли, %			Состав очищенного раствора, мг/л							Способ вывода кобальта и никеля из процесса
		I	II	III	Cu	Cd	Co	Ni	Sb	As	Fe	
«Электроцинк»	Двустадийная	70+оборотный кек	30	-	0,1	1,0	2,0	1,0	0,1	-	-	Бесксантогенатная очистка кадмиевых растворов
Челябинский	Трехстадийная	10	20+ кек от III стадии	70	0,06	1,1	0,6	0,3	0,013	Не более 0,01	40	То же
Усть-Каменогорский (первый)	Двустадийная	Оборотный кек	100	-	0,25	2,5	2,0	0,3	0,1	0,1	40	Очистка цинковой пылью кадмиевых растворов
«Укрцинк»	*	20-40+ оборотный кек	60-80	-	0,05	3,0	2,0	-	0,15	0,1	50	Ксантогенатная очистка кадмиевых растворов
Усть-Каменогорский (второй)	*	10-15+ оборотный кек	85-90	-	0,25	2,5	2,0	-	0,15	0,1	60	Обратное растворение кадмиевого кека
Алмалыкский	Трехстадийная	15 оборотного кека от III стадии	85 оборотного кека от III стадии	100	0,1	1,5	0,6	0,2	0,1	0,1	30	Бесксантогенатная очистка кадмиевых растворов

Примечание. Способ очистки непрерывный.

Иногда нейтральный слив подают сразу в несколько аппаратов. Распределение цинковой пыли по стадиям определяется технологической инструкцией и может в некоторых пределах изменяться технологом цеха. Примерный расход цинковой пыли по стадиям приведен в табл. 1.4. Большинство предприятий предпочитает на первой стадии расходовать меньшую часть общего количества пыли. При трехстадийной схеме цинковую пыль можно вообще не применять на этой стадии.

Соль Шлиппе, как правило, задают в процесс в виде раствора с содержанием сурьмы 10-15 г/л на первой стадии при двустадийной и на второй стадии при трехстадийной схеме. Расход этой соли устанавливают, исходя из местных условий, и рассчитывают по отношению к содержанию кобальта в растворе. Отношение создаваемой концентрации сурьмы к кобальту колеблется от (0,6-1):1 до (1,5-2):1, его выбирают в зависимости от исходной концентрации кобальта. Расчет расхода соли Шлиппе производят по формуле

$$V = C_{Co} Qa / C_{Sb}, \quad (1.11)$$

где  $V$  - расход соли Шлиппе, л/мин;

$C_{Co}$  - концентрация кобальта в нейтральном сливе сгустителя, мг/л;

$Q$  - количество раствора на очистку, м<sup>3</sup>/мин;

$C_{Sb}$  - концентрация сурьмы в растворе соли Шлиппе, г/л;

$a$  - коэффициент, определяющий соотношение концентрации сурьмы и кобальта.

По мере прохождения реакторов первой стадии происходит очистка раствора до заданной концентрации от меди и кадмия (двустадийная схема) или от меди (трехстадийная схема), после чего пульпу подвергают отстаиванию в сгустителях или фильтрации. При этом в первом случае кроме раствора, получают медно-кадмиевый, а во втором случае - медный кеки следующего состава, %:

	Cu	Cd	Zn	Co	Ni	Sb
Медно-кадмиевый кек	5-8	6	30-40	0,06	0,04	0,08
Медный кек	40-60	0,2	4,5-10	-	-	-

Верхний слив сгустителя или фильтрат поступает на вторую стадию, на которой во всех технологических схемах проводят основную очистку растворов от кадмия, кобальта, сурьмы, германия и остаточного содержания меди.

Пульпу после второй стадии очистки подвергают фильтрации (двухстадийная схема) или отстаиванию в сгустителях (трехстадийная схема). Твердую часть пульпы — медно-кадмиевый кек - соответственно направляют в оборот или передают в кадмиевое производство на переработку. Верхний слив сгустителя (трехстадийная схема) направляют на третью стадию. В первом случае вторая, а во втором третья стадии являются завершающими процесс операциями, обеспечивающими глубокую очистку раствора от примесей. Поэтому после них пульпу фильтруют через несколько полотен для получения чистого (без взвеси и мути) нейтрального электролита.

В первые 5-10 мин фильтрации пульпы, пока на фильтровальных полотнах еще не образовался слой кека достаточной толщины, фильтрат содержит повышенное количество кадмия. В связи с этим первые порции фильтрата направляют вновь на очистку цинковой пылью. Состав очищенного раствора приведен в табл. 1.4.

При непрерывном способе очистки растворов необходимо обеспечить равномерную подачу в реакторы не только верхнего слива нейтральных сгустителей, но также цинковой пыли и оборотного цементного осадка, содержащего иногда до 60% непрореагировавшего металлического цинка. Если первые два продукта относительно легко дозировать соответствующими питательными устройствами, то для равномерной подачи оборотного кека необходимо производить разборку, и сборку фильтр - прессов или откачку нижнего слива сгустителей по специальному графику. Для этого при подаче

пульпы или репульпированного кека обычно применяют автоматические устройства, включающие насосы через определенные промежутки времени.

#### **1.4. Выводы по главе 1**

Анализ рассмотренной литературы и практики действующих предприятий производящих металлический цинк по гидрометаллургической схеме позволил сделать следующие выводы:

- установлено, что производственный процесс получения цинка по гидрометаллургической технологии складывается из следующих основных стадий: подготовка сырья к металлургической переработке, обжиг цинковых концентратов, подготовка обожженных продуктов и других материалов к выщелачиванию, выщелачивание цинксодержащих материалов, очистка цинковых растворов от примесей, электролитическое осаждение цинка;

- выявлено, что чистота растворов имеет весьма важное значение для технологии и экономики всего производства цинка, так как при работе на чистых растворах увеличивается производительность гидрометаллургического оборудования, улучшаются процессы отстаивания и фильтрации пульп, повышается выход по току и снижается расход электроэнергии при электролизе цинка и, как следствие этих и других преимуществ работы на чистых растворах, снижается себестоимость производства цинка;

- установлено, что медь, кадмий, кобальт, никель и таллий удаляют из растворов сульфата цинка методом цементации цинковой пылью;

- выявлены основные факторы, влияющие на ход и степень очистки растворов цинковой пылью: состав исходного нейтрального слива и количество находящихся в нем взвешенных твердых частиц, качество и расход цинковой пыли, температура и продолжительность операции, наличие в растворе окислителей, в первую очередь кислорода воздуха, а также различные добавки, активизирующие действие цинковой пыли;

- установлено, что в мировой практике гидрометаллургии цинка применяются самые различные способы и схемы очистки цинковых растворов

цинковой пылью. В то же время наблюдается довольно устойчивая тенденция перехода от периодических процессов к непрерывным, от одностадийных и двустадийных схем к многостадийным, от использования трехокси мышьяка в качестве активирующей добавки к применению солей сурьмы;

- установлено, что многостадийные (три и четыре стадии) схемы имеют по сравнению с одно- и двустадийными схемами следующие преимущества: получение растворов сульфата цинка высокой чистоты, сокращение расхода цинковой пыли, осаждение меди в товарный продукт - медный кек.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технический прогресс в гидрометаллургическом производстве цинка тесно связан с совершенствованием методов очистки растворов сульфата цинка от примесей в частности цементационного метода очистки растворов сульфата цинка от меди, кадмия и кобальта. В диссертационной работе изучены термодинамика и кинетика процессов цементации меди, кадмия и кобальта.

Основные научные результаты и выводы, полученные при выполнении исследований, заключаются в следующем:

1) чистота растворов сульфата цинка имеет весьма важное значение для технологии и экономики всего производства цинка, так как при работе на чистых растворах увеличивается производительность гидрометаллургического оборудования, улучшаются процессы отстаивания и фильтрации пульпы, повышается выход по току и снижается расход электроэнергии при электролизе цинка и, как следствие этих и других преимуществ работы на чистых растворах, снижается себестоимость производства цинка;

2) медь, кадмий, кобальт, никель и таллий удаляют из растворов сульфата цинка методом цементации цинковой пылью;

3) основными факторами, влияющими на ход и степень очистки растворов цинковой пылью являются: состав исходного нейтрального слива и количество находящихся в нем взвешенных твердых частиц, качество и расход цинковой пыли, температура и продолжительность операции, наличие в растворе окислителей, в первую очередь кислорода воздуха, а также различные добавки, активизирующие действие цинковой пыли;

4) в процессе цементации цинковой пылью, цинк с осажденными на нем примесями образует короткозамкнутый гальванический элемент, в котором цинк служит анодом, а осажденные примеси – катодом и при работе гальванического элемента цинк растворяется, а цементируемые примеси выделяются на катодных участках;

5) в процессе цементации направление перехода катионов в первый момент после погружения металла в раствор определяется значениями

химических потенциалов катиона  $Me^{z+}$  в растворе  $\mu_{Me^{z+}}$  и металла  $Me^0$  в металлической фазе  $\mu_{Me^0}$ , которые зависят от энергии гидратации катионов и работы их выхода из кристаллической решётки;

6) при цементационной очистке на первых стадиях, обычно удаляют медь и кадмий. Медь сравнительно легко удаляется из раствора при стехиометрическом расходе цинка, а полное удаление кадмия затруднительно, так как его цементный осадок способен вновь растворяться;

7) оптимальная продолжительность цементации меди и кадмия на первой стадии очистки составляет 30 минут, а расход цинковой пыли 10 г/л;

8) расчётным методом определены средние величины константы скорости для Cu -  $0,193 \text{ мин}^{-1}$ , для Cd -  $0,0914 \text{ мин}^{-1}$  и кобальта -  $0,0406 \text{ мин}^{-1}$ ;

9) определено, что для ускорения процесса осаждения кобальта в раствор необходима добавка раствора сульфата меди, оптимальное количество введённой меди составило 100 мг/л

10) раствор медного купороса добавляемый в качестве активатора при цементации кобальта возможно получать из медно-кадмиевого кека образовавшегося после первой стадии цементационной очистки .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса. – Т.: Узбекистан, 1997.- 315 с.
2. Санакулов К.С. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. – Т.: ФАН АН РУз, 2009. – 405 с.
3. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Колесников А.В. Гидрометаллургия цинка. - М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. – 176 с.
4. Снурников А. П. Гидрометаллургия цинка. - М., «Металлургия», 1981.- 384 с.
5. Шиврин Г.Н. Metallургия свинца и цинка. - М.: Metallургия, 1982. – 190 с.
6. Уткин Н.И. Цветная металлургия. Технология отрасли. - М.: Metallургия, 2001. – 450 с.
7. Зайцев В.Я., Маргулис Е.М. Metallургия свинца и цинка. – М.: Metallургия, 1985. – 263 с.
8. Марченко Н.В. Metallургия тяжелых цветных металлов [Электронный ресурс] : электрон. учеб. Пособие / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск: ИПК СФУ, 2009.
9. Тихонов В.С. Тяжёлые цветные металлы и сплавы: справочник. - М.: ЦНИИЭИЦМ, 1999. Т. 1. 349 с.
10. Снурников А.Г. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. М.: Metallургия, 1998. – 272 с.
11. <http://www.metaltorg.ru>, <http://mining-bulletin.geotech.uz>
12. <http://www.mining-journal.com>
13. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. – М.: Metallургия, 1986. – 247 с.

14. Пат. 2233893 РФ/ Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Колесников А.В. и др. Способ очистки сульфатных цинковых растворов от примесей // Открытия. Изобретения. 2004. №22.
15. Информационно-аналитический банк данных по производству цинка и сопутствующей продукции, включая страны СНГ. – М.: ЦНИИЭИЦМ, 1996. 332 с.
16. Пат. 2186131 РФ/ Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Колесников А.В. и др. Способ очистки сульфатных цинковых растворов от примесей // Открытия. Изобретения. 2002. №21.
17. Лакерник М. М. Metallургия цинка и кадмия. – М.: Metallургия, 1972. – 271 с.
18. Тарарин С.В. Электролиз водных растворов в цветной metallургии. – М.: Metallургия, 1990. 360 с.
19. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Metallургия, 1993. 404 с.
20. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной metallургии. – М.: metallургия, 1981. – 116 с.
21. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1981. – 424 с.
22. Van V. der Pas, Dreisinger D.B. // Hydrometallurgy. 1996. Vol.43 P.187-205.
23. Багаев А.С. Механизм цементации // Изв. вузов. Цветная metallургия. 1981. № 4. С. 57-58.
24. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. - М.: Высшая школа, 1968. С. 336-356.