

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий

Кафедра металлургии цветных металлов

На правах рукописи



ТОПОРКОВА Юлия Игоревна

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЦИНКСОДЕРЖАЩЕЙ ПЫЛИ  
СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В АММИАЧНО-ХЛОРИДНЫХ  
СРЕДАХ

05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук,  
старший научный сотрудник  
Мамяченков Сергей Владимирович

Екатеринбург – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПЕРЕРАБОТКЕ ПЫЛЕЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАВКИ .....	9
1.1 Образование и характеристика пылей ЭДП.....	9
1.2 Пирометаллургические способы.....	10
1.3 Гидрометаллургические процессы.....	16
1.4 Выводы и постановка задач исследования.....	25
2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВСКРЫТИЯ ФЕРРИТА ЦИНКА БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЕЛЬЦЕВАНИЯ .....	27
2.1 Химический и фазовый состав пыли ЭДП.....	27
2.2 Прямое выщелачивание пыли ЭДП .....	29
2.3 Способы предварительного разрушения феррита цинка.....	32
2.4 Термодинамический анализ системы спекания пыли ЭДП с оксидом кальция.....	34
2.5 Выщелачивание пыли ЭДП после предварительного спекания с оксидом кальция.....	38
2.6 Выводы.....	41
3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ АММИАЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВЕЛЬЦ-ВОЗГОНОВ ПЫЛЕЙ ЭДП.....	43
3.1 Исследование характеристик вельц-возгонов.....	43
3.2 Термодинамика основных химических реакций выщелачивания.....	45
3.3 Методика проведения исследований.....	51
3.4 Оптимизация процесса выщелачивания.....	52
3.4.1 Изучение влияния Ж:Т на степень извлечения цинка.....	54
3.4.2 Изучение влияния концентрации аммиака на выщелачивание цинка.....	58
3.4.3 Изучение влияния концентрации хлорида аммония на выщелачивание цинка.....	62
3.5 Исследование кинетики процесса аммиачного выщелачивания пыли ЭДП.....	66
3.6 Выводы.....	73
4. ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ. ЦЕМЕНТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРОВ ОТ СВИНЦА.....	74
4.1 Поведение свинца при выщелачивании.....	76
4.2 Цементационная очистка полученных растворов от свинца.....	79
4.3 Выводы.....	85
5. ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ ЦИНКА ИЗ СИСТЕМЫ $Zn(II)-NH_4Cl-NH_3-H_2O$ .....	86
5.1 Исследование процесса электроэкстракции цинка потенциодинамическим методом.....	90
5.2 Влияние присутствия ионов $Cl^-$ , $NH_4^+$ , $Zn^{2+}$ в растворе.....	92

5.3	Изучение катодного восстановления цинка.....	93
5.4	Изучение анодного процесса при электроэкстракции цинка.....	96
5.5	Выбор материала для электродов.....	100
5.6	Изучение электроэкстракции цинка в циркулирующей системе	112
5.7	Выводы.....	114
6.	ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА .....	116
6.1	6.1 Составление материального баланса переработки пылей ЭДП.....	116
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	120
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123
	Приложение А. Числовые значения расчета оптимизации параметров выщелачивания.....	133

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Пыли электродуговой плавки (ЭДП) сталеплавильного производства являются ценным техногенным источником цинка, содержание которого достигает в этом сырье 40 %. На российских предприятиях ежегодно образуется порядка 1 миллиона тонн пылей ЭДП, большая часть которых в настоящее время не перерабатывается.

Основной сложностью в переработке такого материала является наличие устойчивого феррита цинка, для вскрытия которого требуется воздействие повышенных температур и/или концентраций растворителя. В связи с этим самым распространённым подходом к переработке цинксодержащего вторичного сырья является пиromеталлургический метод – вельц-процесс, конечным продуктом которого является оксид цинка. Процесс эффективен, однако дорогостоящий и энергозатратный.

Перспективными являются гидрометаллургические технологии переработки цинксодержащих промпродуктов, позволяющие получать цинк в металлическом виде электрохимическим методом. Подобные технологии, по сравнению с пиromеталлургическими, более экологичны, не требуют сложной системы пылеулавливания. Выщелачивание проводят растворами хлорида аммония, который селективен по отношению к цинку и позволяет задействовать хлор в регенерации электролита, а полученный цинковый аммонийно-хлоридный электролит пригоден для электроэкстракции цинка. В таком случае вельцевание проводят только для вскрытия феррита цинка, и сокращают количество пиromеталлургических стадий с двух до одной.

Актуальным является научное обоснование и разработка технологии переработки пылей ЭДП с получением цинка в форме компактного металла.

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению закономерностей процессов, протекающих на каждой стадии переработки пылей ЭДП, а также поиску оптимальных параметров выщелачивания материала в аммиачно-хлоридных растворах и выделения цинка из раствора.

## **Степень разработанности темы исследования**

Проблема переработки пылей электродуговой плавки является объектом внимания многих российских и зарубежных исследователей (труды А.А. Попова, А.В. Тарасова, П.А. Козлова, А. М. Паньшина, С.А. Якорнова, M. Holtzer, M. Tang и др.). Однако в настоящее время нет практически реализованной схемы переработки пылей ЭДП гидрометаллургическим, либо комбинированным способом.

**Целью работы** является разработка научно обоснованного способа комплексной переработки пылей электродуговой плавки черной металлургии с получением компактного цинка.

### **Задачи исследования:**

1. Исследование кинетических закономерностей процессов выщелачивания компонентов из пылей ЭДП, подвергнутых термической обработке, и цементации свинца на цинковом порошке в аммиачно-хлоридных растворах.
2. Изучение влияния основных параметров (концентрации хлорида аммония и аммиака, Ж:Т) на извлечение в раствор цинка при аммиачно-хлоридном выщелачивании вельц-возгонов пыли ЭДП.
3. Изучение процессов, протекающих на катоде и аноде при электроэкстракции цинка из полученного аммиачно-хлоридного электролита.
4. Поиск оптимальных условий основных стадий переработки пыли ЭДП с получением компактного цинка.

### **Теоретическая и практическая и значимость:**

1. Обоснована необходимость предварительного вскрытия материала вельцеванием.
2. Определены оптимальные условия процесса аммиачного выщелачивания вельц-возгонов пыли ЭДП с извлечением цинка в раствор не менее 96 %.
3. Определены условия процесса цементации свинца на цинковой пыли в аммиачно-хлоридных растворах.

4. Установлены параметры процесса электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов без выделения газообразного хлора. Подобраны материалы для изготовления катода и анода, устойчивые в данных условиях.

5. Разработана технология, позволяющая заменить вторую стадию вельцевания на выщелачивание растворами хлорида аммония, сократить затраты и получить компактный цинк.

6. Предложена принципиальная технологическая схема переработки пылей ЭДП с получением цинка в металлической форме.

### **Научная новизна:**

1. Впервые рассчитано смещение равновесия диссоциации гидроксида аммония и предельное значение рН раствора аммиака при введении в раствор одноименных ионов хлоридов аммония, на основании чего установлен преимущественный состав равновесной формы комплексов цинка как  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  при выщелачивании оксида цинка в аммонийно-аммиачно-хлоридных растворах.

2. Рассчитаны кинетические характеристики: определен порядок реакции ( $n=1$ ), константы скорости процесса образования продукта ( $K_{293}=17,94 \text{ мин}^{-1}$ ,  $K_{313}=27,84 \text{ мин}^{-1}$ ), величина энергии активации ( $E_a=16,67 \text{ кДж/моль}$ ). Установлено, что процесс выщелачивания цинка протекает преимущественно во внешнедиффузионной области.

3. На основании результатов термодинамической оценки поведения примесного свинца при выщелачивании и кинетических исследований цементации свинца на цинковом порошке в аммиачно-хлоридных растворах, рассчитаны кинетические характеристики процесса: установлено, что процесс цементации протекает преимущественно во внутридиффузионном режиме.

4. Впервые изучен механизм постоянства концентрации хлорид-ионов при электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов: доказана возможность быстрого окислительно-восстановительного взаимодействия адсорбированных атомов хлора с ионом аммония.

## **Методология и методы диссертационного исследования**

Исследования выполнены в лабораторных условиях с применением методов планирования эксперимента (STATISTICA, Tang M. Statgraphics Centurion) и компьютерных программ обработки данных.

В работе использованы методы анализа: атомно-абсорбционный (Analytic Jena nova 300), рентгенофлуоресцентный (Shimadzu EDX-7000), титриметрический (определение концентрации цинка прямым титрованием раствором Трилона Б), масс-спектрометрия с индукционно-связанной плазмой (iCAP 7000).

Поляризационные исследования выполнены на электрохимической станции Zive SP2 с установкой вращающегося диска Вольта EM-04.

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Кинетические закономерности выщелачивания вельц-возгонов пылей ЭДП и цементации свинца на цинковом порошке в аммиачно-хлоридных растворах.
2. Результаты оптимизации условий выщелачивания вельц-возгонов пылей ЭДП в аммиачно-хлоридных системах.
3. Параметры электроэкстракции цинка из полученного аммонийно-аммиачно-хлоридного электролита.
4. Научно обоснованные приемы переработки пыли ЭДП с получением компактного цинка в качестве конечного продукта.

## **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность обеспечивается надёжностью исходных данных, применением стандартизированных методик анализа, современных средств и методик проведения эксперимента и применением статистической обработки при анализе данных.

Основные результаты работы доложены на двух международных научно-технических конференциях. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе: 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ; 8 публикаций в сборниках материалов международных конференций.

### **Личный вклад автора**

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений исследований, непосредственное участие в проведении лабораторных исследований, анализе и обобщении полученных результатов, поиске закономерностей, подведение итогов работы, подготовка научных публикаций.

### **Благодарности**

Автор выражает особую признательность научному руководителю – профессору С.В. Мамяченкову и доценту О.С. Анисимовой за помощь и неоценимый вклад в процессе подготовки и написании диссертационной работы. А также благодарит за содействие и поддержку на протяжении выполнения работы доцента О.Б. Колмачихину, ассистента С.Э. Польшгалова и коллектив кафедры металлургии цветных металлов УрФУ

# 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПЕРЕРАБОТКЕ ПЫЛЕЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАВКИ

Процессы черной металлургии характеризуются формированием большого количества отходов. В среднем, на 1 тонну выплавляемой стали в печах переменного тока образуется около 25-30 кг пыли; учитывая высокую производительность сталепромышленных заводов, мировые запасы пыли составляют порядка 5,6 млрд тонн. В Российской Федерации – 1 млн тонн пыли образуется ежегодно, при ее складировании наносится вред окружающей среде и теряется до, тыс. т/год: 800 железа, 500 цинка и 150 свинца. Такое количество ценного сырья может частично покрывать потребность в сырье предприятий черной и цветной металлургии [1].

## 1.1 Образование и характеристика пылей ЭДП

Пыль ЭДП представляет собой мелкодисперсный порошок, имеет большой разброс в размерах частиц, поскольку содержит как возгоны цветных металлов и их оксидов, так и крупные частицы, вынесенные потоком газа из печи. В состав пыли могут входить железо, цинк, кадмий, свинец, хлор, кобальт, марганец, никель, щелочные и щелочноземельные металлы.

В литературе отмечено, что пыль электросталеплавильного производства на 90 % состоит из оксидов, остальные 10 % представлены ферритами, сульфатами, сульфидами, хлоридами [2]. Цинк в пыли ЭДП представлен преимущественно в форме оксида (~50 %) и франклинита или феррита (~45 %) с изоморфно замещающими металлами  $(Zn_x, Me_y)Fe_2O_4$ , где Me – это Mn, Co, Ni, Cr, Ca, остальное – хлорид и сульфат [3].

Содержание элементов в пыли колеблется в широких пределах [4]. А состав различается, в зависимости от применяемой технологии, в ходе которой она образуется, и от состава исходного сырья.

Наличие в расплаве цветных металлов объясняется тем, что большинство современных конструкционных и специализированных сталей легированные или подвергаются цинкованию для защиты металлоизделий от коррозии. Из всего объема загружаемого материала в печь ДСП в пыль переходят практически на 100 % цинк, около 10 % всего марганца, 40 % свинца.

Пыли электродуговой плавки являются богатым вторичным сырьем для получения цинка, ежегодно отвалы такой пыли пополняются на десятки тысяч тонн. Диапазон содержания цинка в пылях достаточно широк, колеблется от 2 до 25 %, в некоторых случаях содержание по цинку достигает 40 % [5].

Именно по этой причине актуальной является разработка рентабельной, эффективной и безопасной технологии, позволяющей переработать промпродукт с последующим возвратом соединений железа в пределы черной металлургии и извлечением цинка, а также других сопутствующих цветных металлов. В литературе рассмотрены разнообразные технологии, немногие из которых уже применяются на практике, в основном на зарубежных предприятиях. Анализ основных технологий по переработке пыли ЭДП приведен в данном разделе.

## **1.2 Пирометаллургические способы**

Некоторыми авторами рассмотрена возможность возврата пыли ЭДП в пределы черной металлургии. В статье [6] изучалась возможность рециклинга пыли в дуговых сталеплавильных печах. Согласно данным, представленным в статье, если на Белорусском металлургическом заводе в плавку добавлять по 1-2 тонны пыли, то возможно утилизировать всю образующуюся пыль, при этом цинк будет снова возгоняться и улавливаться в газоочистных системах.

Подобные исследования рециклинга пыли в ЭДП путем инъекции проводили на печах компании Krupp Edelstahl Profile (КЕР, Германия), а также в процессах Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenlacken (Германия), Det Danske Stalvalsev (DDS, Дания), «Carbofer» в Англии [7] и «ESM» [8]. Однако наличие высокого содержания цинка повышает вязкость шлака, что нежелательно для

сталеплавильных процессов. Поэтому многие предприятия пыли складировать и осуществляют попытки подобрать другие способы переработки.

Переработка пылей ЭДП большей частью представлена пирометаллургическими процессами, они составляют 90 % и более от всех мощностей переработки данного промпродукта. Наиболее распространенным способами переработки вторичных цинковых материалов является восстановительная обработка (вельц-печи). Изучены способы предварительной агломерации и брикетирования, переработка в шахтных печах.

Вельц-процесс предназначен для переработки окисленного сырья (также вторичного – кеки нейтрального выщелачивания цинка), все эти материалы схожи по составу и с пылью ЭДП [9]. Благодаря тому, что процесс вельцевания обеспечивает высокую производительность с получением сравнительно чистой вельц-оксида, он широко распространен в США, а также Испании, Франции, Германии, Мексике. На некоторых предприятиях ведется активная реконструкция действующих вельц-цехов [10].

В таблице 1.1 представлено содержание основных компонентов в исходном сырье и в полученном после вельцевания продукте [11].

Таблица 1.1 – Состав пылей ЭДП и продуктов ее переработки вельцеванием (на зарубежных заводах), масс.%

Элемент	Пыль ЭДП	Клинкер	Вельц-оксид	Вельц-оксид	
				После отмывки	После прокалки
Zn	12-30	0,2-1,2	55-65	60-68	65-68
Pb	1-3	0,1-0,9	7-12	9-13	н/д
Cl	4-12	0,1-0,5	4-8	0,05-0,5	<0,06
F	0,5-1	0,1-0,2	0,4-0,7	0,06-0,3	<0,02
Fe	24-46	30-50	<1	<1	<1
C	-	12-15	0,5-1,0	0,5-1,0	н/о

После отгонки ценных компонентов в процессе вельцевания, вельц-оксид подвергают прокалке или отмывке с целью удаления фтора и хлора. Получают конечный вельц-оксид с содержанием цинка 55-64 %, хлора менее 0,06 % и фтора менее 0,01 %. После получения целевого вельц-оксида предусматривается получение из клинкера металлизированных окатышей, которые в дальнейшем могут быть возвращены в доменное или электросталеплавильное производство.

Согласно работе [12], применение последующего процесса дистилляции пыли ЭДП, пыли медеплавильных производств, изгари в восстановительных условиях во вращающихся трубчатых печах позволило на ПАО «Челябинский цинковый завод» ежегодно производить более 10 тыс. тонн цинка в металле и около 4 тыс. тонн свинца и олова в концентратах.

Таким образом, можно отметить, что вельцевание является одним из самых эффективных способов переработки пыли на сегодняшний день, обеспечивает высокие показатели извлечения, при этом возможно осуществлять загрузку в печь без предварительного окускования. Однако многие из исследователей работают над способами интенсификации процесса. Так в работе [13] исследовали влияние размера частиц шихты, приготовленной на основе пыли ЭДП и цинковой руды.

Рассмотрены показатели эффективности окатывания и брикетирования в восстановительном обжиге [14]. В патенте [15] предложен способ повышения эффективности восстановления цинка из пылевидных отходов путем окускования совместно с измельченным углеродистым восстановителем, связующим и с известью содержащим материалом для формирования окатышей или брикетов. В патенте [16] смесь для вельцевания готовили из пыли ЭДП, гидроксида кальция, коксовой мелочи, затем проводили окомкование шихты. В результате удалось повысить производительность процесса вельцевания и снизить расход коксовой мелочи.

В работе [17] был предложен эффективный тип восстановителя – спецкокс, получаемый путем термоокислительного коксования угля. Авторами [18] изучена возможность снижения стоимости восстановительных процессов путем замены дорогостоящего кокса на более дешевые и не менее эффективные углеродистые

восстановители. Один из предложенных – карбонизат рексил (получаемый методом высокоскоростной термоокислительной карбонизации угля).

Авторами [19] рассмотрен способ подачи пылей в конвертор в окускованном или брикетированном виде исследовали также фирмой «Стелко» (Канада), на заводах фирмы в городах Хилтон и в Лейк-Эри.

Процесс переработки пыли в печах с вращающимся подом – один из передовых пиromеталлургических способов (не считая вельцевания), который используется в практике предприятий [20-21]. К таким технологиям относят ITmk3 (Ironmaking Technology Mark Three), разработанный японской компанией «Kobe Steel» [42]; ZincOx, разработанный английской компанией ZincOx Resources Plc [23]; «DryIron» – дословно «чистое железо» [24], разработанную фирмой Aum Research and; Fastmet и Fastmelt; Inmetco и Comet [25-26].

В таких технологиях железистый продукт, пыль и прокатную окалину смешивают с углеродистым восстановителем и шлакообразующими материалами и загружают в печь. Возгоны цинка улавливают и конденсируют. В способах, помимо получения окиси цинка, образуется твердый продукт с высоким содержанием железа (порядка 90 %). Fastmelt отличается лишь тем, что аппаратная цепочка дополнена электропечью для выплавки чугуна или стали [27]. Схема реакционной части печи представлена на рисунке 1.2.

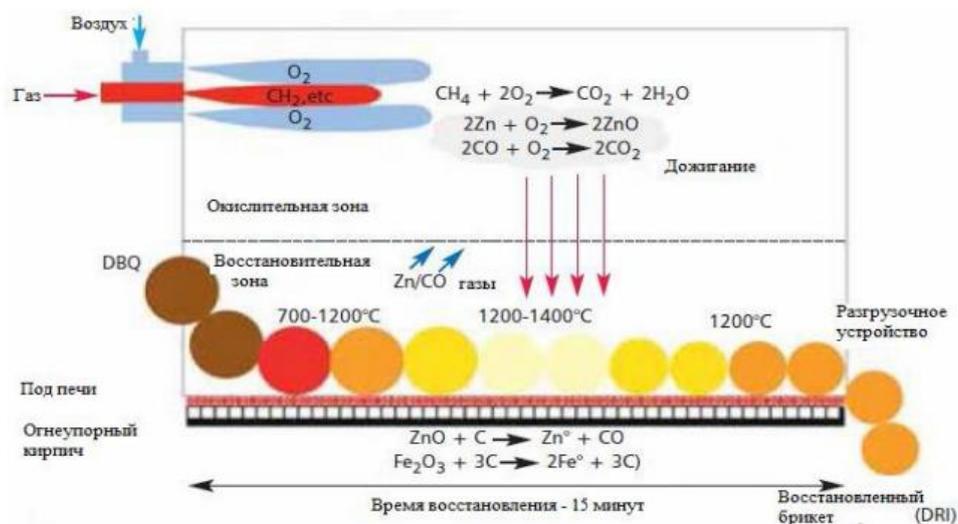


Рисунок 1.2 – Схема реакционной зоны процесса ZincOx [28]

Данные процессы имеют некоторые преимущества: высокая производительность по извлекаемому цинку; замена дорогостоящего кокса углем; формирование практически безотходного производственного цикла. Однако такие процессы требуют обязательного предварительного окускования, и дополнительных пирометаллургических стадий переработки, где на каждом этапе необходимо топливо, что делает их очень дорогостоящими. При этом такие технологии наносят колоссальный вред окружающей среде.

На многих предприятиях пыли ЭДП возвращают в аглофабрики и спекают совместно с вновь поступающим сырьем, шламами, коксовой мелочью и другими отходами [29]. Такие способы действуют на предприятиях компаний «Bethlehem Steel» и «Inland Steel». В докладе [30] был представлен способ обесцинкования пыли ЭДП путем их переработки агломерацией под давлением. Процесс имеет высокую производительность, низкие энергозатраты и высокое качество продукции – агломерата (для возврата в производство стали) и цинковой пыли.

Перспективными направлениями в металлургической переработке пылей черной металлургии являются технологии, основанные на плазменном нагреве материала. Плазменные технологии достаточно гибкие к параметрам процесса и исходному сырью, есть возможность сократить затраты времени и средств на предварительное окускование пыли. Среди таких технологий самые известные – Tetronics [31], ScanDust, ArcFume, Минтек [32], Imperial Smelting [33]. Схема процесса представлена на рисунке 1.3

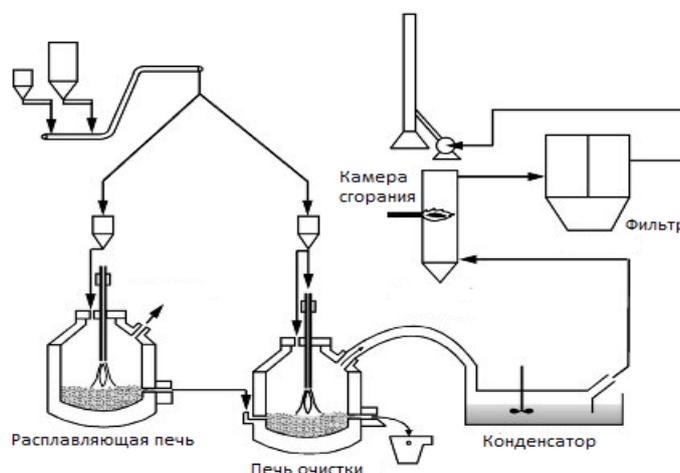


Рисунок 1.3 – Схема процесса Imperial Smelting [33]

Известны частные случаи применения некоторых технологий для переработки пылей ЭДП. Предложен способ VHR – обработка пыли в вакууме [34]. Степень извлечения цинка в данном процессе близка к 100 %. В работе [35] исследовали возможность переработки пылей в руднотермических печах. Технология разработана в НПП «Энерготерм-система» и позволяет получать чугуны и черновой цинк.

Технология «Contop», где процесс ведут в плавильных циклонах, полученный расплав опускается на дно агрегата, а цинк конденсируют и направляют на очистку. Основными преимуществами процесса «Contop» является то, что состав подаваемой шихты можно варьировать, цинк и другие возгоняемые металлы имеют высокое извлечение [36].

Предложен процесс Primus [37], который осуществляется в две стадии с применением двух плавильных агрегатов – многоподовой (8 подов) вертикальной и электродуговой печей. Процесс достаточно неприхотлив с точки зрения применяемого сырья, однако имеет частное применение.

На предприятии ThyssenKruppStahl в Дуйсбурге реализован процесс ОХУСур [38]. Переработка осуществляется в печах шахтного типа, шихтовые материалы, состоящие из пыли и восстановителя, загружают в окускованном виде, так называемых самовосстанавливающихся брикетах. По окончании процесса получают чугуны с содержанием углерода около 4 % и шлак, оксид цинка улавливают и далее перерабатывают.

На сегодняшний день разработано достаточно много различных технологий, которые позволяют эффективно перерабатывать пыли черной металлургии, содержащие цинк. Однако многие из них остались на стадии разработки, по некоторым проводили укрупненные промышленные испытания, но они не нашли широкого практического применения в силу различных причин. Шахтные печи компании Mitsui требуют огромных капитальных вложений, факельные виды плавки дороги и ненадежны, в эксплуатации многоподовых печей возникает множество проблем при обслуживании, плазменные виды плавки энергозатратны

и имеют невысокую производительность. Процесс Ausmelt показал эффективность только при переработке остатков выщелачивания. К процессам, не нашедшим своего широкого промышленного применения, относятся IBDZ-ZIPP (Канада), MRP (Великобритания) [39], реакторы кипящего слоя, печи барабанного типа и другие.

Исследованы способы с окускованием и без, при атмосферном и повышенном давлении, в атмосфере воздуха и вакууме, с применением твердых, газообразных и жидких восстановителей, электрического, топливного и плазменного нагрева, процессы, преимущественно осуществляемые в несколько стадий. Но несмотря на большое разнообразие технологий, все они в основном решают частные задачи и имеют серьезные недостатки, ограничивающие их широкое распространение.

### **1.3 Гидрометаллургические процессы**

Гидрометаллургические процессы в сравнении с пирометаллургическими обеспечивают большую селективность по ценным компонентам, возможность регулирования технологических параметров для интенсификации. Такие процессы являются более экологичными, аппаратурно простыми и позволяют селективно извлекать целевой металл из пыли с переменным составом, подбирая концентрации и тип растворителя. Также гидрометаллургические процессы позволяют эффективно и рентабельно работать с материалами даже с низким содержанием ценного компонента.

Как отмечалось ранее, пирометаллургические технологии, в большинстве своем, позволяют получать оксид цинка, тогда как на последней стадии гидрометаллургических технологий (электролиз) получают высокочистый металл (катодный цинк). В настоящий момент предложено достаточно много различных гидрометаллургических способов (в том числе и в комплексе с пиропроцессами) переработки пылей черной металлургии, хотя многие из них еще не нашли широкого промышленного применения (особенно в России). Ниже рассмотрены

разработанные на сегодняшний день гидрометаллургические технологии переработки цинксодержащей пыли, образующейся в ходе электродуговой плавки стали.

Гидрометаллургические способы основаны на селективном переводе ценного компонента (цинка) в раствор в виде различных соединений. При этом необходимо, чтобы остальная масса сырья, в данном случае соединения железа и пустая порода, остается в виде твердого продукта – кека. Поскольку основным процессом гидрометаллургической технологии является растворение (выщелачивание), то и способы можно разделить на группы по типу применяемого растворителя – кислотное, щелочное, комплексообразующее.

Одним из самых распространенных растворителей, как первичной, так и вторичной гидрометаллургии, является серная кислота. Это дешевый реагент, получаемый на большинстве предприятий по производству меди и цинка при утилизации отходящих сернистых газов. Гидрометаллургические процессы с применением серной кислоты хорошо отработаны и изучены, протекают интенсивно и эффективно. Однако пыль черной металлургии представлена главным образом соединениями железа и цинка, причем доля железа в пыли чаще всего значительно превышает количество цинка. Таким образом, одинаково интенсивно протекает растворение и железа, и цинка (чаще железо растворяется интенсивнее). Очистка таких растворов от железа дорогостоящая и проблематичная по известным причинам. Растворенное железо мешает удалению ионов Cu, Cd и Co в процессе очистки таких растворов. Кроме того, ионы железа способствуют коррозии анодов и увеличивают удельный расход электроэнергии при электролизе цинка [40].

В работе [41] отмечается, что максимальная степень извлечения цинка в раствор при сернокислотном выщелачивании составляет 87 % при использовании 1 М раствора при 80 °С и отношении Ж:Т=5 или в растворах с концентрацией 0,25 /дм<sup>3</sup> и отношении Ж:Т=20.

В статье [42] был исследован способ интенсификации процесса сернокислотного выщелачивания методом нагрева раствора микроволнами.

Данный способ нагрева обеспечивает более низкие затраты электроэнергии, быстрый нагрев пульпы. Согласно представленным в статье данным, выщелачивание цинка завершалось за несколько минут. Извлечение цинка в таком способе увеличивается на 10-20 %, с повышением мощности установки повышался и уровень извлечения. Эффективность процесса объясняется перегревом пульпы и взаимодействием микроволн с частицами пыли.

Известны способы выщелачивания пыли ЭДП в других кислотах. В работах [43-44] применяли соляную кислоту, источником которой могут служить отработанные растворы травильного отделения (отделение горячего цинкования предприятия). Процесс проводят в автоклаве под давлением кислорода и температуре 175 °С. В ходе выщелачивания железо (+2) окисляется до железа (+3). В свою очередь  $\text{FeCl}_3$  гидролизует с выделением соляной кислоты, которая эффективно разрушает оксид и феррит цинка, что обеспечивает общее извлечение цинка в раствор на уровне 85 %. Однако данная технология требует необходимость предварительной обработки материалов дорогостоящим газообразным хлором и, разумеется, способ экологически небезопасен.

В работе [45] авторами отмечена эффективность и рентабельность проведения солянокислого выщелачивания цинксодержащей пыли конвертерного производства на АО «АрселорМиттал Темиртау» – ведущей мировой компании по производству стали. Пыли ДСП значительно богаче конвертерных пылей по содержанию цинка, но технология может быть применена и к этим пылям с предварительной оптимизацией технологических параметров.

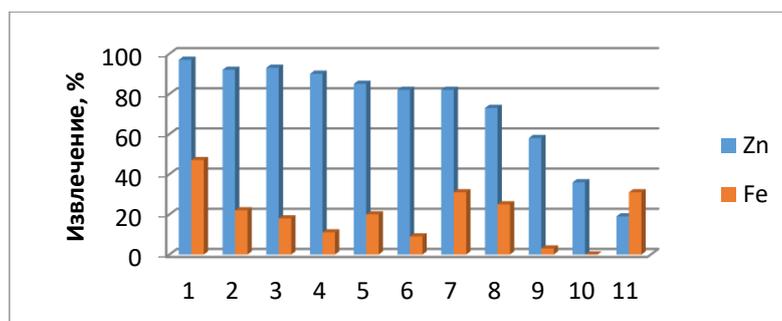
Рассматривали также и способы выщелачивания пылей ДСП азотной кислотой, а также смесью соляной и азотной кислот. Значительного повышения извлечения цинка в раствор эти способы не показали, но при этом стоимость этих кислот относительно серной заметно выше, следует учитывать также повышенную агрессивность солянокислой среды к технологическому оборудованию [40].

Исследовали также выщелачивание пыли в некоторых органических кислотах, например, в уксусной кислоте [46-47]. В первую очередь пыль ЭДП тщательно очищают от хлоридных соединений, поскольку даже незначительное их

содержание приводит к высоким показателям извлечения железа в раствор. Содержащиеся в пыли цветные металлы при воздействии уксусной кислоты переходят в форме ацетатов в раствор. При этом железо остается в твердом остатке, там же остаются и другие малорастворимые примеси. Раствор направляют на сульфидное осаждение цветных металлов, в том числе и цинка, путем обработки сероводородом. Хотя данный способ и обеспечивает высокие показатели извлечения цинка (около 80 %), но в то же время, наряду с сульфидом цинка, осаждаются и сульфиды других цветных металлов – кадмия, меди, свинца, что требует дополнительных затрат при дальнейшей переработке этого полупродукта.

Известен способ выщелачивания пыли в лимонной кислоте. В работе [48] отмечается, что даже используя низкую концентрацию кислоты (0,05 моль/дм<sup>3</sup>) достигается высокое извлечение цинка из оксидной фазы – около 90 % в течение 1 часа выщелачивания при температуре 50 °С. После добавления хлоридов, нитратов и сульфатов извлечение также было высоким – 98 %, 84 % и 67 %. Однако стоит заметить, что весомая доля цинка в пыли представлена трудно вскрываемой формой феррита, поэтому показатели извлечения при выщелачивании пыли ЭДП в лимонной кислоте будут значительно ниже из-за устойчивости феррита.

В работе [49] исследовали в качестве растворителя следующие органические кислоты: акриловая кислота (пропенная, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), акриловая кислота совместно с метилбензолом, этановая (уксусная), пропандиовая (малоновая), этандиовая (щавелевая). Согласно результатам, при использовании акриловой кислоты совместно с метилбензолом удалось достигнуть извлечения цинка около 86 % при одновременном извлечении железа 0,1 %. На рисунке 1.4 представлена диаграмма показателей извлечения цинка и железа с использованием различных органических и неорганических кислот.



1 – серная кислота; 2 – фосфорная кислота; 3 – малоновая кислота;  
 4 – полиакриловая кислота; 5 – азотная кислота; 6 – акриловая кислота;  
 7 – лимонная кислота; 8 – соляная кислота; 9 – уксусная кислота;  
 10 – бензойная кислота; 11 – щавелевая кислота

Рисунок 1.4 – Извлечение цинка и железа в различных кислотах с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>

Из диаграммы видно, что при достаточно высоком извлечении цинка в раствор (75-98 %), железо также хорошо растворяется на 20-50 %. Выщелачивание в кислотах, проявляющих селективность по отношению к цинку, достигнуто низкий показатель его извлечения – на уровне 30-40 %.

Известны способы переработки пыли в щелочах [50] с использованием в качестве реагента, в основном, каустической соды. Этот способ более селективен, поскольку железо в щелочах не растворяется. Ряд других компонентов, содержащихся в пыли, также неактивно переходит в раствор. Таким образом, преобладающими компонентами, которые содержатся в растворах после выщелачивания, являются цинкат- и плюмбит-ионы, что значительно упрощает процесс последующей очистки. Выщелачивание цинка протекает по следующей химической реакции:



Принципиальная схема щелочной технологии приведена на рисунке 1.5.

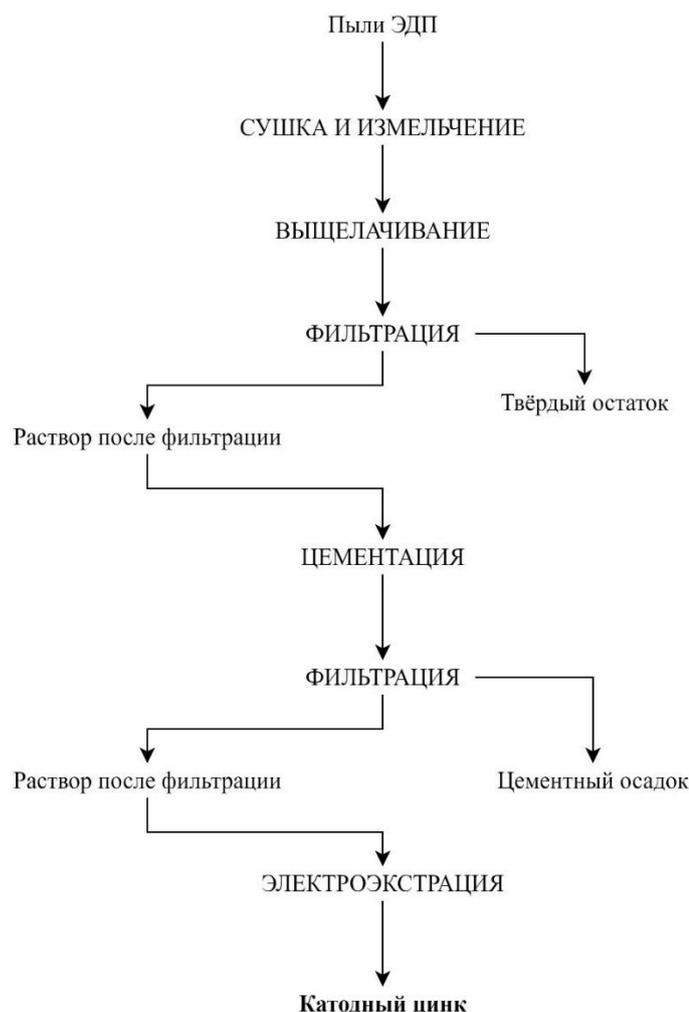


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема щелочной технологии

При наличии в пыли кремния, он также переходит в раствор под воздействием щелочи, однако в способе предусмотрена очистка от него путем добавления гидроксида кальция и образования труднорастворимого силиката [51].

В Германии был исследован малозатратный процесс щелочной обработки пылей ДСП. Из электрофильтров ее направляют в бассейн с водой, куда подают щелочь, доводя растворы до pH 9,3-9,8. Цинк и свинец переходят в растворимые соединения, затем полученную пульпу разбавляют водой, проводят осветление и обезвоживание фильтрацией на пресс-фильтрах; полученный после гидролитического осаждения свинца и цинка концентрат направляют на цинковые заводы [52].

В работе [53] исследовали способ селективного извлечения оксида железа и оксида цинка в различные продукты в щелочных растворах с обработкой

магнитным полем на первом этапе. А на втором этапе проводят обработку технической водой, щелочью, содой и известью и снова подают в реактор с магнитным полем. Таким образом, в первом реакторе получают оксиды железа, а во втором – оксиды цинка.

Стоит заметить, что сульфид и феррит цинка в щелочи практически не растворяются, а значит, при большой доле их в сырье общее извлечение цинка будет сравнительно низким или потребуются введение предварительной пирометаллургической стадии. Еще одним недостатком является высокая стоимость щелочи, а значит необходимость наиболее полной ее регенерации. Также стоит отметить, что процессы выщелачивания раствором щелочи требуют использования дорогостоящего и сложного оборудования.

Известен способ выщелачивания пыли в растворах тиомочевины и холин хлорида под воздействием ультразвуковой кавитации. Выщелачивание вели при температуре 60 °С, пульпу обрабатывали ультразвуком на установке Nielscher UIP. Согласно [54], ультразвук повышает извлечение цинка и через 5 минут обработки было достигнуто его извлечение на 25 % выше.

Технология MZP-процесс [55] включает следующие операции: выщелачивание (в растворах  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $NH_4Cl$ ), экстракцию, промывку, реэкстракцию, стадию регенерации. Для извлечения цинка из водной фазы в органическую на первой стадии MZP богатый раствор контактирует с органическим раствором. Органическая фаза, состоящая из раствора DEPHA (ди-2-этилгексилфосфорной кислоты) в керосине, способна извлекать цинк по технологии MZP. В условиях, используемых TR, такие примеси, как Co, Cu, Ni, Cd, Mg, Mn, Cl, F и Ca не переходят на следующую стадию процесса, а селективность органики по цинку очень высокая [56]. На рисунке 1.6 представлена принципиальная схема MZP-процесса.

Хотя эта технология и обеспечивает эффективное и селективное извлечение цинка, все же экстракция является весьма «капризным» процессом, требует строгого соблюдения параметров для поддержания эффективности органической фазы и высокого сквозного извлечения целевого компонента.

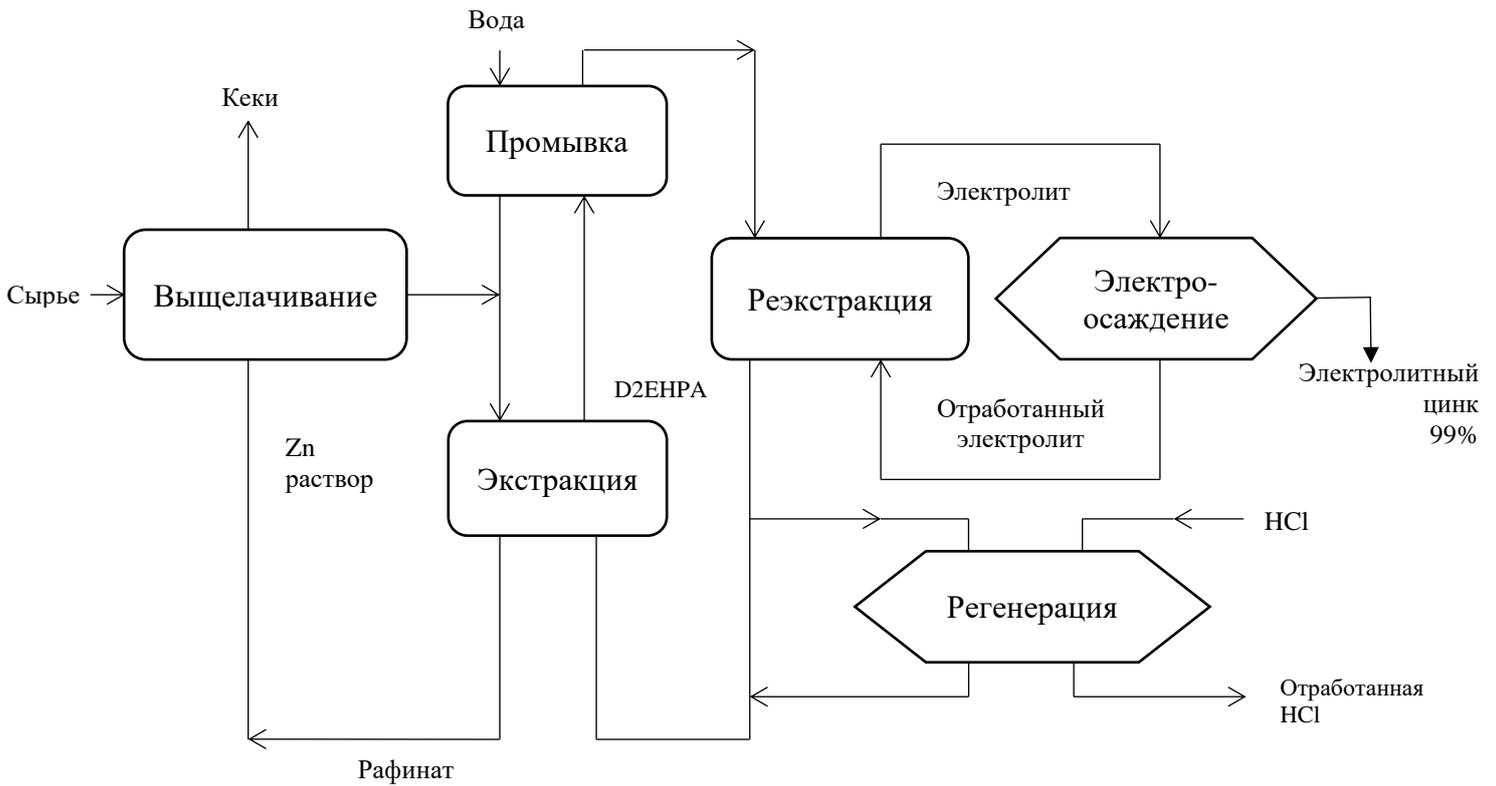


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема MZP-процесса [36]

Существуют также способы аммиачного выщелачивания пылей ДСП. В качестве растворителей могут быть использованы карбонат, сульфат и хлорид аммония в сочетании с солями железа или раствором аммиака. Такие способы могут быть применимы к металлам, способным образовывать аммиачные комплексы – медь, никель и цинк.

Для извлечения цинка способ также эффективен с точки зрения его селективности по отношению к железу. Если в пыли ЭДП содержатся медь и никель, то они также будут переходить в растворы, однако, как показывает практика, их содержание в пылях ничтожно мало. Существенной проблемой переработки пылей черной металлургии в таких растворах является наличие феррита цинка, который устойчив в таких средах, а значит в некоторых случаях извлечение цинка в раствор не превышает 30-40 %.

Аммиачное выщелачивание исследовали во многих работах.

В работе [57] выщелачивание проводили в растворе сульфата аммония, было достигнуто извлечение по цинку 85 %. Предложен также способ выщелачивания в растворе соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)$  в автоклавных условиях при температуре 220 °С в течение 10 часов. Извлечение цинка составило 93,2 % [58].

Авторы [59] проводили выщелачивание пыли в растворах хлорида аммония с концентрацией 4,93 моль/дм<sup>3</sup> при 80 °С в течение двух часов. Согласно представленным результатам, извлечение цинка в раствор составляет 97 %. Так, авторы [60] указывают, что максимальное извлечение цинка было достигнуто в 2 М растворе хлорида аммония при температуре 70 °С в течение двух часов, при этом железо оставалось в остатке после предварительного спекания в форме  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ .

Известна одна из перспективных гидрометаллургических технологий переработки пыли ЭДП – технологии EZINEX, основанная на использовании растворов аммиачных солей, которые более эффективны по сравнению с водными растворами аммиака.

Технология EZINEX (от «Engitec Zinc Extraction») была разработана компанией Engitec в Италии [61]. Технология позволяет перерабатывать различные цинксодержащие материалы – пыль из электродуговых печей, оксиды процесса вельцевания, цинковую золу и другие. Процесс включает в себя несколько основных стадий: выщелачивание цинка из пыли ЭДП; очистку раствора от примесей; электроэкстракцию цинка; очистку раствора от хлоридов щелочных металлов.

Выщелачивание пыли проводят отработанным электролитом, содержащим хлориды аммония, щелочных металлов и цинка с концентрацией цинка 10-15 г/дм<sup>3</sup>, в течение 1 часа при температуре процесса около 60 °С.

Содержащиеся в пыли оксиды переходят в раствор по реакции:



где Me – Zn, Cd, Cu, Ni, Mn, 2Ag, Ca, Mg.

Свинец растворяется по реакции:



Хлориды натрия и калия просто растворяются в воде, практически не принимая участия в химических реакциях, и повышают общую концентрацию солей в растворе.

Оксид цинка растворяется с высокой скоростью, а феррит цинка и оксиды железа остаются в осадке. Для отделения твердого остатка, содержащего, в основном, оксиды железа и феррит цинка от электролита, образующуюся пульпу фильтруют на фильтр-прессе. Кек с влажностью 16-20 % подсушивают до влажности не более 10 %, смешивают с 15 % угольной пыли, гранулируют, сушат до влажности около 5% и возвращают в ЭДП.

Богатый цинком раствор после выщелачивания очищают от растворенных примесей. Из-за существенного различия их свойств очистку раствора перед электролизом проводят в две стадии: сначала цементацией на цинковом порошке осаждают примеси, имеющие более положительный, чем у цинка, потенциал, затем осаждают примеси, не удаляемые на первой стадии. Эти примеси удаляют для предотвращения накопления их в электролите и образования губчато-дендритного осадка цинка на катоде из-за присутствия сульфата кальция в растворе. Заключительным этапом технологии является электроэкстракция цинка.

#### **1.4 Выводы и постановка задач исследования**

1. Наиболее широко применяются пирометаллургические технологии, однако большая часть из них не обеспечивает селективность по конкретному металлу, в частности по цинку, вместе с ним возгоняется свинец, а также и другие металлы. При этом такие процессы требуют многостадийной переработки, чтобы получить чистый оксид цинка или металлический цинк. Учитывая высокие затраты на топливо (дорогостоящий кокс) и электроэнергию для каждого передела при относительной невысокой стоимости конечных продуктов, данные процессы являются дорогостоящими и экологически грязными.

2. Наименее изученными, но при этом более перспективными и экологичными являются гидрометаллургические процессы переработки пылей

черной металлургии. При этом такие технологии позволяют получать металлический цинк. Однако большинство растворителей не позволяют вскрыть упорный феррит цинка, а значит, извлечение цинка останется на уровне 50-60%. А также не все растворители являются селективными по отношению к цинку, совместно в раствор может переходить и железо.

3. В качестве перспективного метода выбрано аммиачно-хлоридное выщелачивание, которое является относительно селективным по цинку. При этом образующийся цинковый электролит пригоден для дальнейшего проведения электроэкстракции с получением катодного цинка, который может быть реализован на современном рынке.

4. С целью предварительного вскрытия цинка, находящегося в форме феррита цинка, предложено проводить одностадийную обработку в вельц-печи. В таком случае, основным компонентом полученных вельц-возгоны является оксид цинка, который легко будет выщелачиваться аммиачно-хлоридными растворами.

5. Задачей исследования является изучение условий образования аммиачных комплексов и поведение примесных элементов, оптимизация условий выщелачивания для получения растворов с максимальным содержанием цинка, проведение очистки от примесей в таких условиях. На конечной стадии проведение процесса электроэкстракции и получение металлического цинка.

## 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВСКРЫТИЯ ФЕРРИТА ЦИНКА БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЕЛЬЦЕВАНИЯ

Одной из основных проблем переработки цинксодержащих пылей черной металлургии по гидрометаллургической схеме является низкое извлечение цинка при прямом выщелачивании продуктов в кислотах и щелочах. Степень извлечения цинка в растворы зависит в основном от количества образовавшихся ферритов цинка [62-63]. Согласно теоретическим данным, цинк в пылях ЭДП содержится в виде оксида цинка (52 %), феррита цинка (45 %), остальное – хлорид и сульфат [64].

Ферритообразование в процессе плавки начинается при температуре 650 °С, в дальнейшем с ростом температуры, скорость образования ферритов увеличивается. При 700–750 °С ферритизация цинка практически заканчивается, в интервале температур 750–900 °С количество связанного в феррит цинка почти не изменяется.

В данной главе рассмотрена возможность и параметры выщелачивания цинка в аммиачно-хлоридных растворах без предварительной стадии вельцевания с использованием повышенных температур и концентраций. А также с целью разложения феррита цинка исследован процесс спекания пыли ЭДП с оксидом кальция (CaO).

### 2.1 Химический и фазовый состав пыли ЭДП

Проведен химический анализ состава исследуемой пыли ЭДП. Содержание основных компонентов пыли представлено в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Содержание основных компонентов пыли ЭДП, %

Fe	Zn	Cl	Ca	Mn	Pb	Mg	Na	Al	K	SiO <sub>2</sub>	Cu	C	O
26,1	23,2	8,7	2,3	2,2	1,2	1,3	0,9	0,3	0,2	5,4	1,2	5,3	21,7

Содержание остальных компонентов пыли ЭДП незначительно, среди наиболее распространенных можно выделить металлы – никель, кадмий, олово, барий.

Также проведен полуколичественный фазовый анализ исходной пыли ЭДП на порошковом рентгеновском дифрактометре с вертикально расположенным гониометром PANalytical X'Pert Powder.

При измерении получена дифрактограмма, представленная на рисунке 2.1, и приведено распределение по фракциям в таблице 2.2.

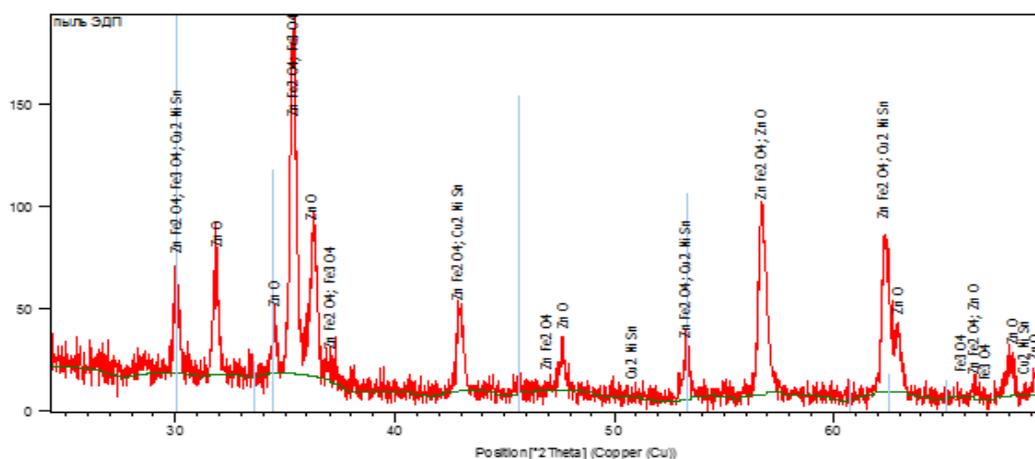


Рисунок 2.1 – Диаграмма фазового состава пыли ЭДП

Таблица 2.2 – Таблица полуколичественного состава пыли

Соединение	Содержание, %
ZnO	21
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	17
ZnCl <sub>2</sub>	6
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41
CuO	1

Согласно дифрактограмме установлено, что основные цинксодержащие фазы – оксидная и ферритная (ZnO и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Железо представлено преимущественно

в форме магнетита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Помимо основных в пыли ЭДП были обнаружены небольшие количества оксидных фаз марганца, магния, калия, свинца, никеля, олова, а также интерметаллические соединения этих металлов.

## 2.2 Прямое выщелачивание пыли ЭДП

Проведена серия опытов по прямому выщелачиванию цинка из пылей ЭДП при повышенной температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$  и концентрации хлорида аммония. Выщелачивание пыли проводили при постоянном перемешивании в реакционном стакане, установленном в термостате с целью поддержания постоянной температуры в течение процесса продолжительностью 2 часа.

Целью серии опытов было установить оптимальные условия выщелачивания, варьировали три основных параметра – отношение Ж:Т (20, 14, 8), концентрацию хлорида аммония (моль/дм<sup>3</sup>: 3, 5, 7) и температуру ( $^\circ\text{C}$ : 25, 50, 80). По истечении 2 часов пульпу фильтровали, собирали полученный раствор (фильтрат), кек тщательно промывали водой. Фильтрат и промывную воду анализировали атомно-абсорбционным методом и комплексонометрическим титрованием при  $\text{pH}=10$ , в качестве индикатора использовали эриохром черный.

Несколько выборочных растворов проанализировали методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой на приборе iCAP 7000. Результаты анализа раствора представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Результаты эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой раствора с самым высоким извлечением после выщелачивания

Определяемый элемент	Содержание, г/дм <sup>3</sup>
Zn	11,09
Pb	0,6127
Fe	$<2 \cdot 10^{-6}$
Ca	2,437
K	1,306
Cu	0,03

Продолжение таблицы 2.3

Mg	0,312
Mn	0,0784
Na	1,105
Ni	0,0041
Cd	0,0181
S	0,660
Si	0,0379

По результатам удалось установить, что при выщелачивании в раствор переходят полностью щелочные и щелочноземельные металлы, частично переходят никель, марганец, свинец. Железо не растворяется совсем, а доля цинка, переходящего в растворы, зависит от того, в виде какого соединения он содержится в исходной пыли.

В первой серии опытов общее извлечение цинка в раствор было невысоким – на уровне 50-60 % (таблица 2.4). Максимальное извлечение достигается при соотношении Ж:Т=20, температуре 80 °С и концентрации раствора хлорида аммония 7 моль/дм<sup>3</sup>. Стоит отметить, что 7 М раствор можно приготовить только при повышенной температуре (50-80 °С), при комнатной температуре весь хлорид аммония не растворяется. При остывании растворов часть хлорида аммония кристаллизуется и затрудняет процесс фильтрации, поэтому в последующих сериях выщелачивания концентрацию хлорида аммония варьировали от 3 до 5 моль/дм<sup>3</sup>.

Таблица 2.4 – Результаты первой серии опытов выщелачивания пыли ЭДП

3 моль/дм <sup>3</sup>		5 моль/дм <sup>3</sup>		7 моль/дм <sup>3</sup>	
Ж:Т	Извл.,%	Ж:Т	Извл.,%	Ж:Т	Извл.,%
20	59,7	20	61,0	20	61,5
14	57,1	14	60,4	14	60,8
8	51,8	8	57,9	8	59,0

Наибольшее влияние на показатель извлечения цинка в раствор оказывает температура, при 50 °С и при комнатной температуре извлечение было преимущественно ниже 50 %.

В следующей серии опытов была испытана новая рабочая установка, принципиальное отличие ее от первой – обеспечение герметичности сосуда. Опыты проводили в круглодонной колбе с тремя горлышками, которые были плотно закупорены, в одном из горлышек был закреплен стеклянный конденсатор, нагрев и перемешивание производили при помощи магнитной мешалки с электроподогревом. Концентрация хлорида аммония в растворе выщелачивания была выбрана – 3 моль/дм<sup>3</sup>, 4 моль/дм<sup>3</sup>, 5 моль/дм<sup>3</sup>, во избежание затруднений при фильтрации пульпы (хлорид аммония кристаллизуется из пересыщенных растворов). При использовании новой установки удалось повысить извлечение по цинку до 60-65 %. Максимальное извлечение было достигнуто при 2-часовом выщелачивании при температуре 80 °С, отношении Ж:Т = 20 и концентрации растворителя 5 моль/дм<sup>3</sup>. Результаты этой серии опытов представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Результаты серии опытов выщелачивания пыли ЭДП

3 моль/дм <sup>3</sup>		4 моль/дм <sup>3</sup>		5 моль/дм <sup>3</sup>	
Ж:Т	Извл.,%	Ж:Т	Извл.,%	Ж:Т	Извл.,%
20	61,8	20	65,7	20	66,1
14	61,0	14	62,4	14	65,3
8	57,9	8	60,8	8	62,0

Тем не менее, даже после применения новой установки не удалось достигнуть высокого извлечения цинка, проведен анализ на рентгенофазовом дифрактометре, рентгенограмма кека представлена на рисунке 2.2. Установлено, что цинк в кеке остается преимущественно в форме феррита, оксидная фаза практически полностью растворяется при выщелачивании.

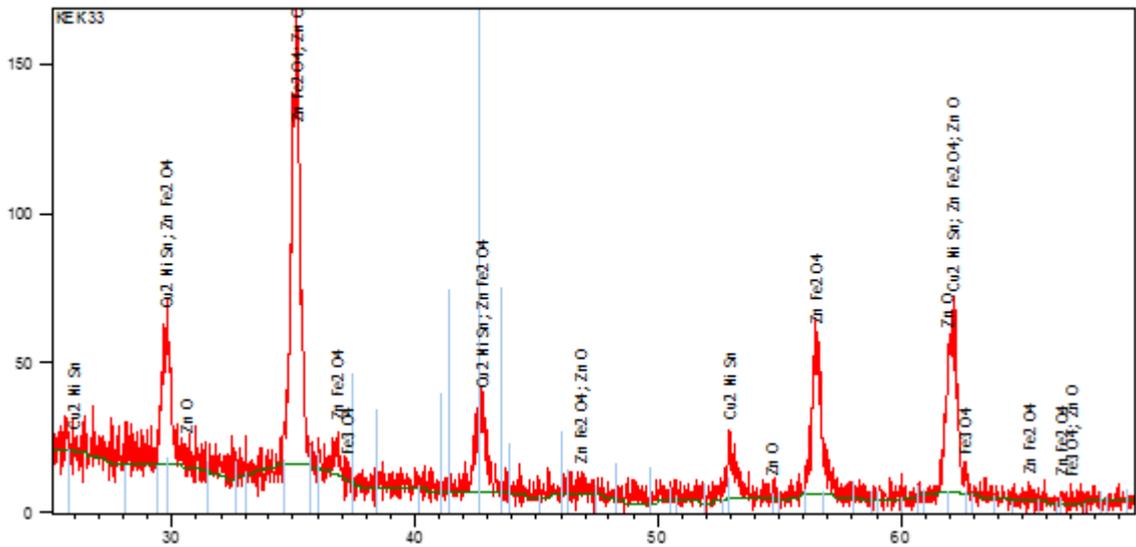
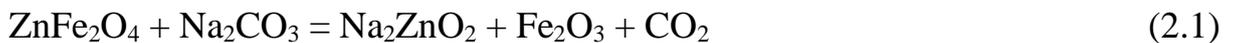


Рисунок 2.2 – Дифрактограмма фазового состава кека выщелачивания

На основании полученных данных сделан вывод о том, что феррит цинка в условиях повышенной концентрации хлорида аммония и температуры в раствор не переходит, что говорит о необходимости предварительной термической обработки материала. Для решения данной проблемы были изучены методы предварительной обработки с целью разрушения феррита цинка.

### 2.3 Способы предварительного разрушения феррита цинка

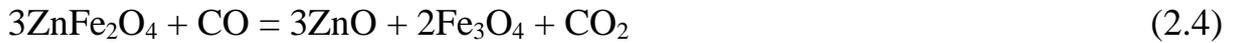
Рассмотрены способы предварительной термической обработки пыли ЭДП с целью разрушения устойчивого феррита цинка. Один из способов – это предварительное спекание (прокалка) с применением карбоната натрия. Согласно статье [65] в процессе прокаливании протекают следующие химические реакции:



Однако извлечение цинка 95-99 % достигается при содержании карбоната натрия 75 % (230 % от стехиометрического) и температурах обжига 800 °С и 900 °С.

В другом способе цинковый феррит разлагали до оксида цинка и магнетита после восстановительного обжига с использованием смеси монооксида углерода (CO) в качестве восстановителя и аргона (Ar) [66].

Основные реакции превращения при обжиге:



Известны также способы спекания пыли ЭДП с элементарной серой.

В работе [5], установлена эффективность восстановителей уменьшается в ряду – метан, твердый углерод, водород, монооксид углерода. Отмечается также, что эффективность применения водорода и монооксида углерода достигается при высоких температурах – начиная 1100 °С и 1400 °С соответственно. На рисунке 2.3 представлена температурная зависимость  $\Delta G$  реакций разложения феррита цинка.

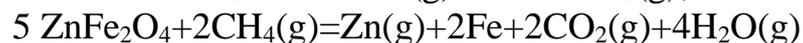
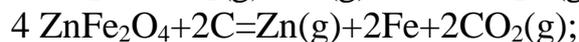
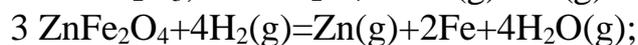
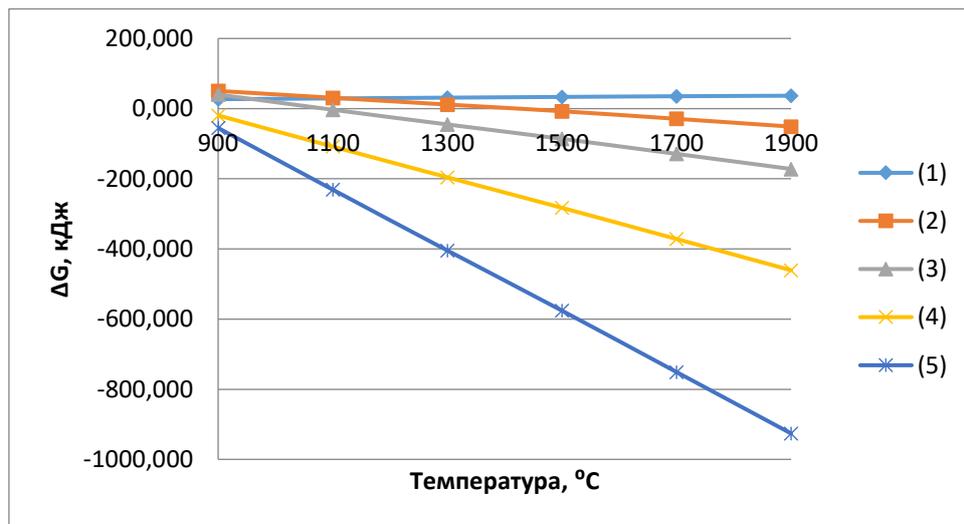


Рисунок 2.3 – Температурная зависимость  $\Delta G$  реакций разложения феррита цинка и его восстановления разными восстановителями

Авторами [67] рассмотрен вариант спекания пыли ЭДП с оксидом кальция, термодинамические расчеты свидетельствуют о возможности перехода оксида

цинка в самостоятельную фазу. В процессе изменяли температуру спекания от 700 до 1100 °С, а также соотношение Ca/Fe от 1 до 1,4. Процесс проводили в течение 1 часа.

Процесс спекания с оксидом кальция возможен для реализации, а также отмечена высокая степень вскрытия феррита цинка. Поэтому далее был проведен термодинамический анализ системы, в котором оценена теоретическая возможность протекания реакций.

#### 2.4 Термодинамический анализ системы спекания пыли ЭДП с оксидом кальция

Процесс спекания с оксидом кальция описывается основными химическими реакциями:



Для оценки возможности протекания вышеприведенных реакций с помощью программы HSC-6 рассчитали термодинамические функции для каждой реакции спекания, данные представлены в таблицах 2.6-2.8, графическое изображение представлено на рисунках 2.4-2.6.

Таблица 2.6 – Термодинамические характеристики реакции (2.6)

T, К	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/К	$\Delta G$ , кДж/моль	K	Log(K)
773	-18,542	-6,637	-13,410	8,055E+000	0,906
873	-19,518	-7,825	-12,685	5,740E+000	0,759
973	-20,405	-8,788	-11,853	4,328E+000	0,636
1073	-21,180	-9,547	-10,934	3,406E+000	0,532
1173	-21,830	-10,127	-9,949	2,774E+000	0,443
1273	-22,348	-10,552	-8,914	2,321E+000	0,366

Таблица 2.7 – Термодинамические характеристики реакции (2.7)

Т, К	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/К	$\Delta G$ , кДж/моль	К	Log(K)
773	-33,284	7,228	-38,873	4,231E+002	2,626
873	-33,108	7,443	-39,607	2,342E+002	2,370
973	-32,960	7,604	-40,360	1,467E+002	2,167
1073	-32,846	7,716	-41,126	1,004E+002	2,002
1173	-32,777	7,777	-41,901	7,342E+001	1,866
1273	-32,766	7,787	-42,680	5,639E+001	1,751

Таблица 2.8 – Термодинамические характеристики реакции (2.8)

Т, К	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/К	$\Delta G$ , кДж/моль	К	Log(K)
773	-14,742	13,865	-25,462	5,253E+001	1,720
873	-13,590	15,269	-26,922	4,080E+001	1,611
973	-12,555	16,392	-28,507	3,390E+001	1,530
1073	-11,666	17,263	-30,192	2,949E+001	1,470
1173	-10,947	17,904	-31,952	2,647E+001	1,423
1273	-10,417	18,339	-33,766	2,429E+001	1,385

Зависимость изменения энтальпии от температуры для всех реакций меньше нуля (рисунок 2.4), следовательно, при воздействии феррита цинка с оксидом кальция может наблюдаться слабый экзотермический эффект, который является незначительным в данном диапазоне температур. Изменение свободной энергии Гиббса также меньше нуля, с повышением температуры также смещается в сторону положительных значений (рисунок 2.5). Уменьшение величины логарифма константы равновесия с повышением температуры (рисунок 2.6) незначительно для всех приведенных реакций.

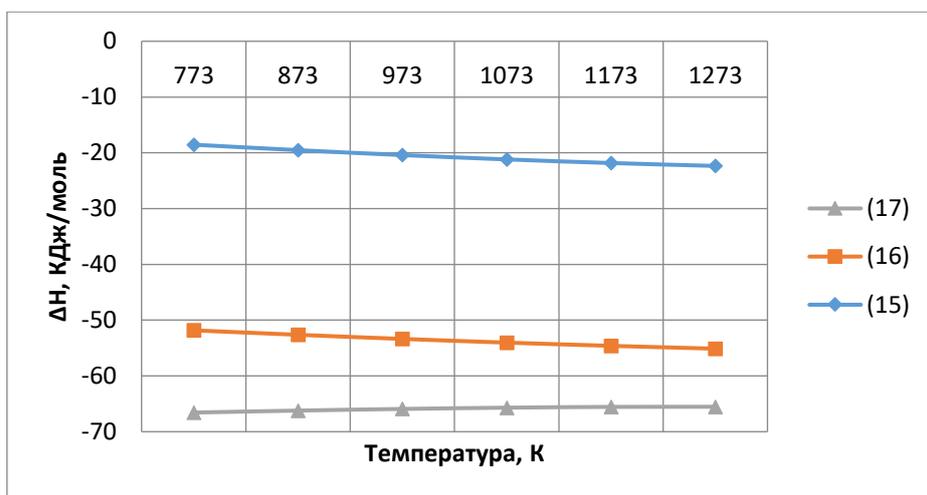


Рисунок 2.4 – Зависимость изменения энтальпии от температуры для реакций 2.6-2.8

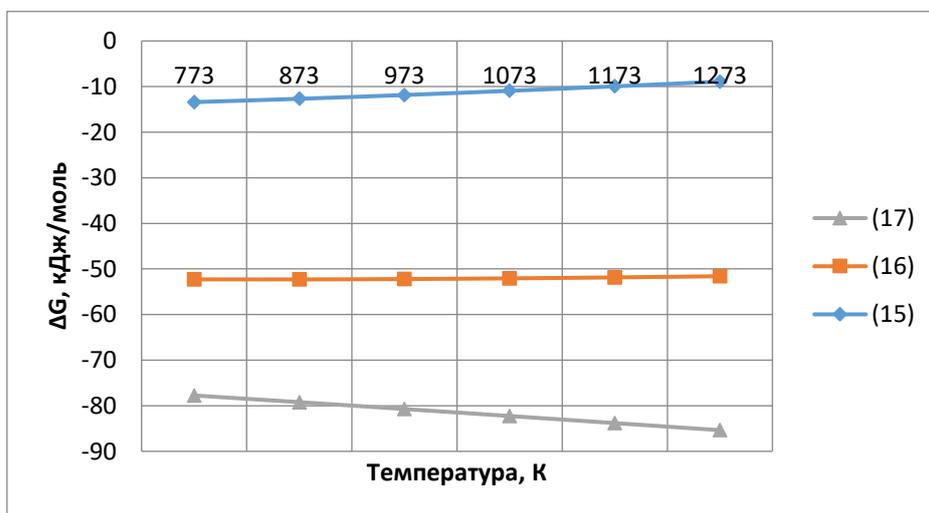


Рисунок 2.5 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций 2.6-2.8

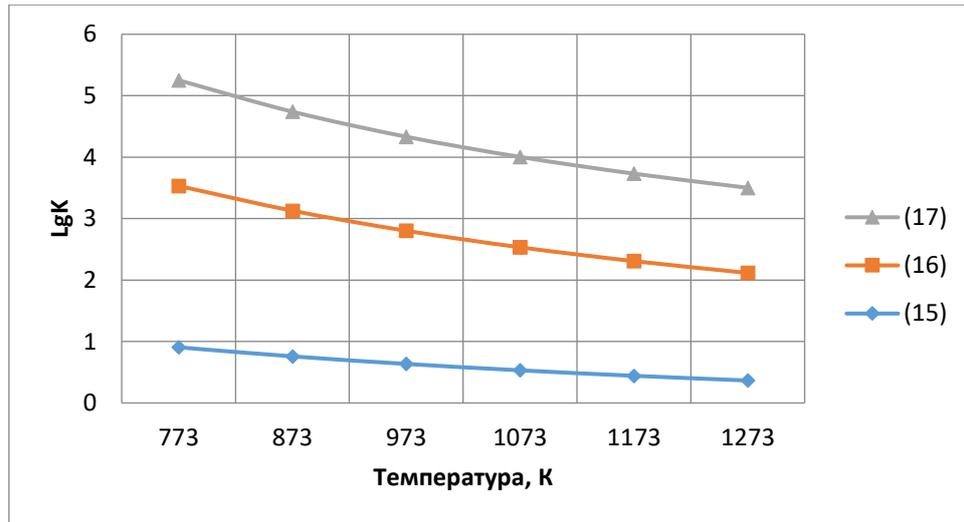


Рисунок 2.6 – Зависимость изменения логарифма константы равновесия от температуры для реакций 2.6-2.8

Также при помощи функции Equilibrium composition построено распределение образующихся компонентов в зависимости от количества железа и оксида кальция (рисунок 2.7). Расчеты проведены при температуре 1173 К. На основании рисунка 2.7, можно отметить, что для перевода более 98% цинка из ферритной в оксидную форму необходимо добавить не менее 95 кг CaO к 100 кг пыли. Однако, согласно полученным результатам, самая высокая степень извлечения цинка достигается при соотношении массы Ca/Fe 1,7.

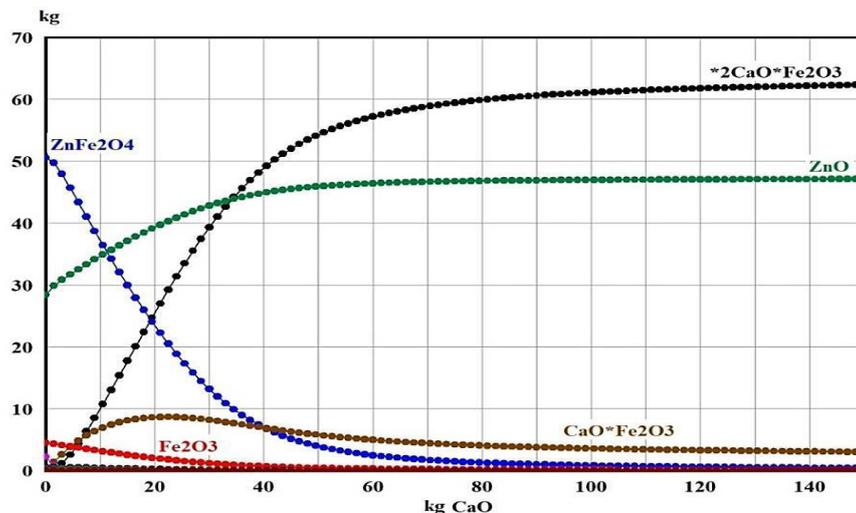


Рисунок 2.7 – Зависимость расхода оксида кальция от массы железа для процесса спекания

Проведенный термодинамический анализ системы подтвердил возможность протекания реакций в такой системе. Далее проведена серия опытов по предварительному спеканию пыли ЭДП с оксидом кальция при различных параметрах и последующее выщелачивание цинка из материала после спекания в аммиачно-хлоридных растворах.

## 2.5 Выщелачивание пыли ЭДП после предварительного спекания с оксидом кальция

Исследования спекания пыли ЭДП с оксидом кальция проводили в индукционной печи. Навески 10 граммов пыли и оксида кальция тщательно смешивали в виброистирателе, полученную смесь погружали в алундовый тигель. Влияние различных параметров спекания оценивали показателем извлечения цинка в раствор при выщелачивании, условия которого были описаны выше (раздел 2.2). Влияние различных параметров спекания оценивали показателем извлечения цинка в раствор при выщелачивании. Фазовый анализ кека после выщелачивания представлен на рисунке 2.8.

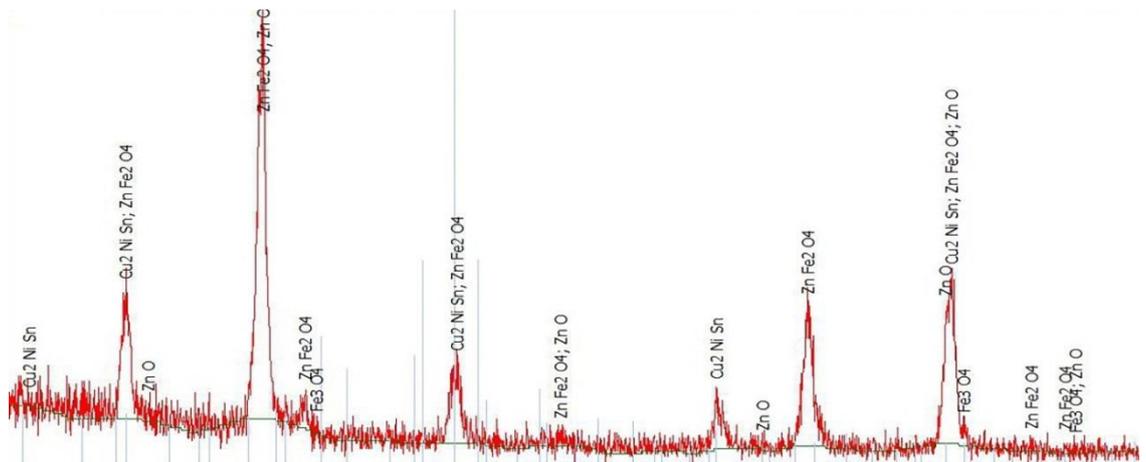


Рисунок 2.8 – Результаты рентгенофазового анализа кека выщелачивания пыли ЭДП

Температуру спекания подбирали при соотношении  $\text{Ca/Fe}=1,3$ , и времени спекания 1 час. Варьировали следующие температуры, °C: 500, 650, 800, 900, 1000. Результаты исследования влияния температуры представлены на рисунке 2.9. Видно, что извлечение цинка в раствор при выщелачивании линейно зависит от температуры процесса предварительного спекания, при температуре 900 °C было достигнуто максимальное извлечение – 80,1 %. Дальнейшее повышение температуры до 1000 °C приводит к снижению извлечения цинка в раствор, вероятно это связано с возгонкой цинка при температуре выше кипения (1000 °C > 907 °C).

Следующим этапом исследований был подбор продолжительности спекания. Процесс проводили при температуре 900 °C, соотношении  $\text{Ca/Fe}=1,3$ , продолжительность спекания – 1, 2, 3 и 4 часа. Полученные зависимости извлечения цинка при выщелачивании от продолжительности спекания, представлены на рисунке 2.10.

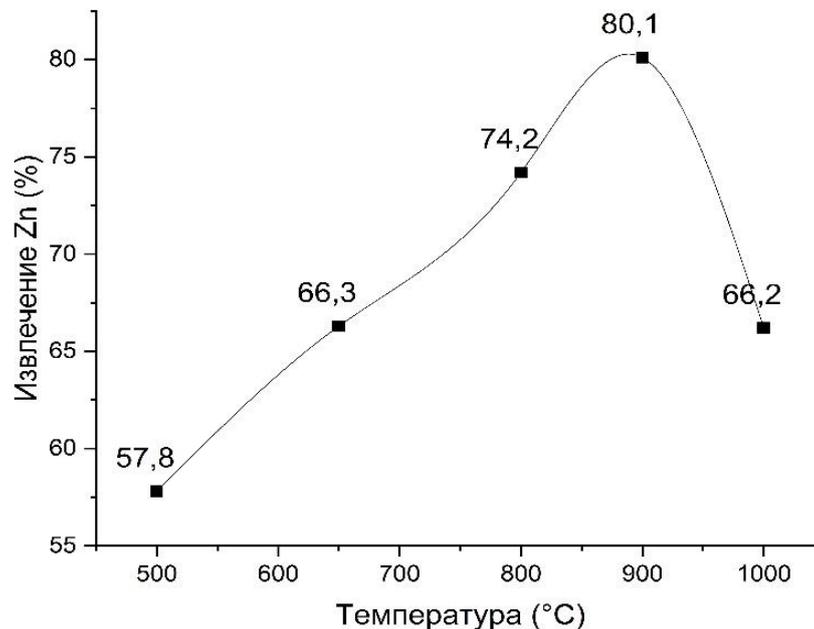


Рисунок 2.9 – Зависимость извлечения цинка в раствор от температуры спекания

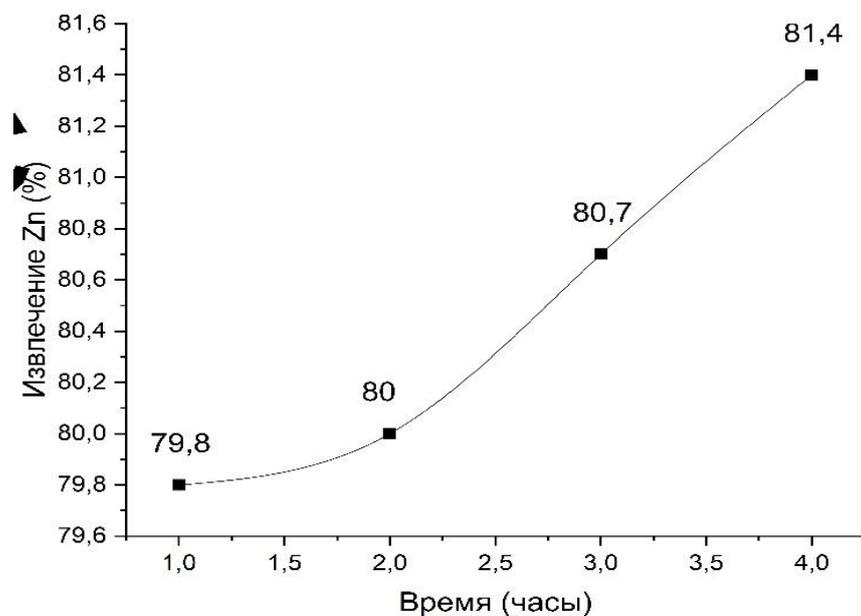


Рисунок 2.10 – Зависимость извлечения цинка в раствор при выщелачивании от продолжительности спекания

Из рисунка 2.10 следует, что с увеличением продолжительности спекания пыли ЭДП с оксидом кальция растет извлечение цинка в раствор при выщелачивании, максимальное извлечение составило 81,4 % при длительности спекания 4 часа, однако разница между одночасовым спеканием составляет 1,6 %, следовательно, не имеет практической значимости.

Заключительным этапом исследования был подбор соотношения Ca/Fe. Проводили спекание со следующими соотношениями Ca/Fe: 1,3; 1,5; 1,7; 1,9; 2; 2,5 при температуре 900 °С в течение 1 часа. Влияние этого фактора оценивали также по показателю извлечения цинка в раствор при выщелачивании. Результаты представлены на рисунке 2.11.

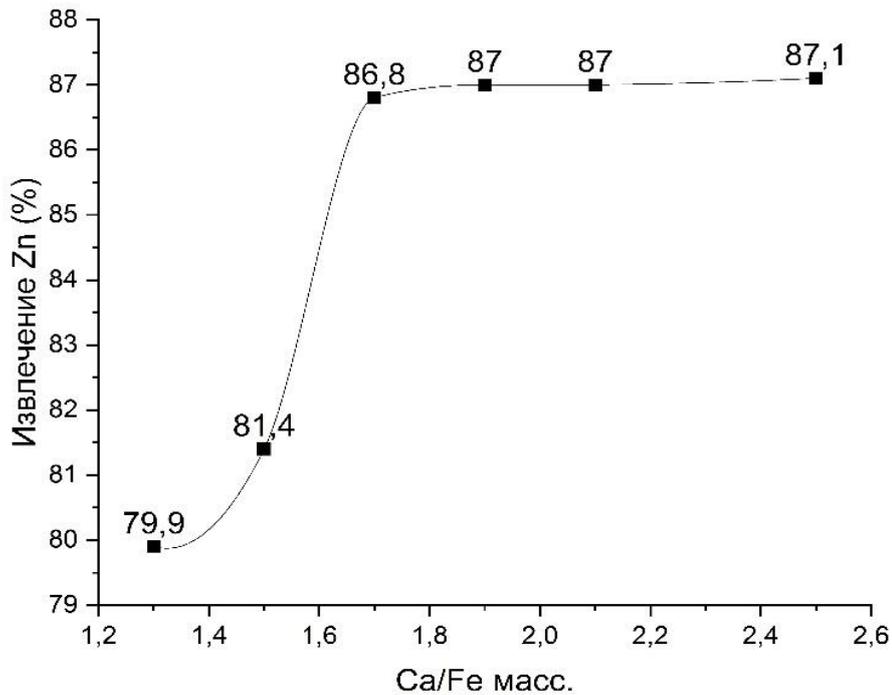


Рисунок 2.11 – Зависимость извлечения цинка в раствор при выщелачивании от соотношения Ca/Fe при спекании

Из рисунка 2.11 видно, что при соотношении Ca/Fe=1,7 достигнуто практически самое большое извлечение в данных условиях. При дальнейшем увеличении расхода оксида кальция показатель извлечения цинка в раствор при выщелачивании практически не изменяется.

## 2.6 Выводы

1. Проведены опыты по прямому выщелачиванию цинка из пылей ЭДП в аммиачно-хлоридных растворах. Показатель извлечения цинка в раствор не превышал 60-62 % даже при выщелачивании при повышенной температуре и концентрации хлорида аммония, что связано с высоким содержанием в пыли ЭДП устойчивого феррита цинка. Была подтверждена необходимость предварительной термической обработки пылей ЭДП.

2. Рассмотрены способы предварительного вскрытия феррита цинка с целью повышения извлечения цинка в раствор (разрушение феррита цинка). Выбран вариант предварительного спекания пыли ЭДП с оксидом кальция.

Основные термодинамические характеристики процесса спекания оценены при помощи пакета программ HSC Chemistry.

3. Опытным путем с учетом литературных данных и термодинамики осуществлен подбор параметров спекания, обеспечивающих максимальный показатель извлечения – соотношение  $\text{Ca/Fe}=1,7$ ; температура спекания  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , продолжительность спекания 1 час.

4. Процесс спекания хоть и повышает показатели извлечения цинка в раствор при выщелачивании, все же является затратным из-за высокого расхода оксида кальция. Получаемые на заключительной стадии Ca-Fe кеки необходимо утилизировать, при этом высокое содержание кальция в них будет существенно затруднять этот процесс.

5. Учитывая полученные данные по извлечению цинка при прямом выщелачивании и с предварительным спеканием, была подтверждена необходимость предварительной обработки пылей ЭДП в одну стадию в Вельц-печи.

### **3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ АММИАЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВЕЛЬЦ-ВОЗГОНОВ ПЫЛЕЙ ЭДП**

Процесс вельцевания ведут в 2 этапа – первая стадия обеспечивает возгонку летучих компонентов перерабатываемого материала (в нашем случае пыли ЭДП), на втором этапе проводят очистку от хлора методом прокалки (в нашем случае пыли содержат около 10 % хлора). Рассматриваемая технология предлагает заменить вторую стадию вельцевания выщелачиванием в аммиачно-хлоридном растворе.

В данной главе выполнены исследования по выщелачиванию проводили с вельц-возгонами после первой стадии вельцевания. Возгоны получены с ПАО «ЧЦЗ», материал после предварительной обработки в Вельц-печи при температуре 1200 °С, в течение 2 часов. Хлор, который остается в вельц-возгонах, в условиях аммиачного выщелачивания не является вредной примесью, а участвует в регенерации растворителя – хлорида аммония.

#### **3.1 Исследование характеристик вельц-возгонов**

Проведены химический и рентгенофазовый анализы вельц-возгонов, результаты представлены в таблице 3.1 и на рисунке 3.1 соответственно.

Таблица 3.1 – Химический состав вельц-возгонов пылей ЭДП, %

Zn	Cl	Pb	Ca	K	Fe	Cu
61	10	6	4	4	1	0,2

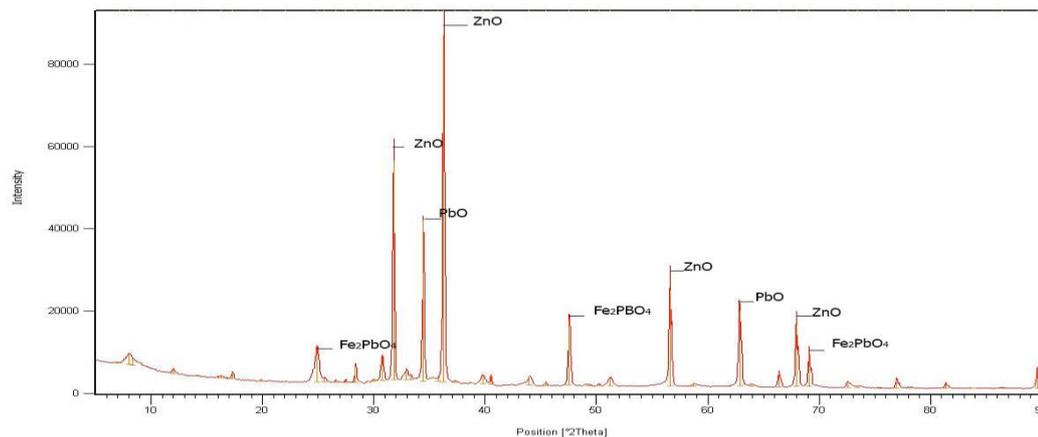


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма рентгенофазового анализа возгонов пылей ЭДП

Также перед проведением серии экспериментов произвели определение крупности частиц оптической микроскопией. В таблице 3.2 приведены результаты определения крупности частиц вельц-возгонов, на рисунке 3.2 показана кривая распределения частиц по фракциям.

Таблица 3.2 – Распределение частиц вельц-возгонов по крупности

Фракция, мкм	Количество частиц	Процентное содержание фракции Q, %	Нарастающее суммарное содержание фракций D, %	Разница размеров частиц, Δd	ΔD	ΔD/Δd
+20	2	0,84	0,84	20	0,84	0,042
-20+10	11	4,64	5,49	10	4,64	0,464
-10+5	48	20,25	25,74	5	20,25	4,051
-5+1	117	49,37	75,11	5	49,37	9,873
-1	59	24,89	100,00	1	24,89	24,895
Итого	237	100	-	-	-	-



Рисунок 3.2 – Кривая распределения частиц по фракциям

Таким образом, у вельц-возгонов пылей ЭДП преобладают фракции с размером частиц от 1 до 10 мкм.

### 3.2 Термодинамика основных химических реакций выщелачивания

В процессе аммиачного выщелачивания протекают сложные химические реакции с образованием комплексных соединений цинка, возникающих в результате взаимодействия между ионами  $Zn^{2+}$ ,  $Cl^-$  и  $NH_3$  лигандами в зависимости от значения pH.

Диаграмма распределения для системы  $Zn(II)-NH_4Cl-NH_3-H_2O$  выполнена в программе HYDRA и представлена на рисунке 3.3. На диаграмме показана доля Zn (II), участвующая в образовании комплексного соединения с определенным числом лигандов, в зависимости от pH. В области низкого pH (<5,5) четыре хлорокомплекса сосуществуют и взаимодействуют с ионами Zn(II) в растворе,  $ZnCl_3^-$  является преобладающей формой. В диапазоне pH от 5,7 до 7,5 Zn(II) преимущественно существует в виде малорастворимого гидроксокомплекса  $[Zn_5(OH)_8]Cl_2$ , в небольших количествах образуется амминокомплекс  $[Zn(NH_3)_3]^{2+}$ . Стоит отметить, что в области нейтрального pH ионы  $Cl^-$  могут замещаться молекулами  $H_2O$  и  $NH_3$ , что объясняет начало образования гидроксо- и амминокомплексов в различных диапазонах pH. Щелочная область характеризуется образованием амминокомплексов различного состава. При pH от

8,0 до 11,0 преобладающим является амминокомплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , связывающий 98 % ионов  $\text{Zn}(\text{II})$ . При высоких концентрациях  $\text{OH}^-$  ( $\text{pH} > 12$ ) цинк становится растворимым из-за образования устойчивых цинкат ионов.

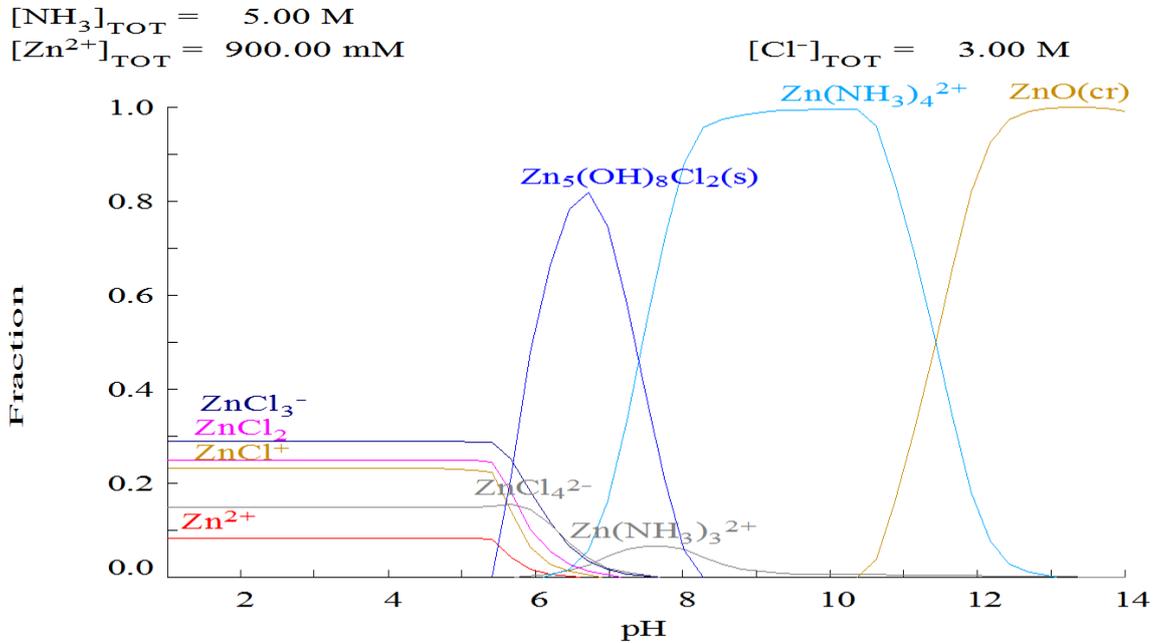


Рисунок 3.3 – Формы присутствия комплексов цинка в зависимости от значений pH раствора

Процессы образования аммиачных комплексов цинка и других металлов подробно изучено Я. Беррумом [68]. Согласно работам автора, определить число координационно-связанных с цинком молекул аммиака можно по уравнению:

$$n = (\text{C}_{\text{NH}_3} + [\text{H}^+] - [\text{NH}_3]) / \text{C}_{\text{Zn}} \quad (3.1)$$

Для цинка координационное число не превышает 4, то есть цинк способен связать не более 4 молекул аммиака [68].

Найти общую концентрацию ионов цинка в комплексном растворе можно просуммировав все возможные формы его комплексных соединений по уравнению:

$$[\text{Zn}_{\text{общ}}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnNH}_3]^{2+} + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+} + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad (3.2)$$

Соответственно определить долю каждой из возможных форм можно по уравнению:

$$A_{Zn^{2+}} = [Zn]^{2+} / [Zn_{общ}]^{2+} \quad (3.3)$$

В таблице 3.3 представлены значения констант нестойкости аммиачных и гидрокомплексов цинка.

Таблица 3.3 – Константы нестойкости аммиачных комплексов цинка [69]

№ конст.	Равновесия	Константы нестойкости	
		Ступенчатые	суммарные
K <sub>1</sub>	$[Zn(NH_3)]^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + NH_3$	$4,26 \cdot 10^{-3}$	$4,26 \cdot 10^{-3}$
K <sub>2</sub>	$[Zn(NH_3)_2]^{2+} \leftrightarrow [Zn(NH_3)]^{2+} + NH_3$	$3,63 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$
K <sub>3</sub>	$[Zn(NH_3)_3]^{2+} \leftrightarrow [Zn(NH_3)_2]^{2+} + NH_3$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-8}$
K <sub>4</sub>	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow [Zn(NH_3)_3]^{2+} + NH_3$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$3,46 \cdot 10^{-10}$

В соответствии с данными таблицы для оценки количественного соотношения форм возможных комплексных соединений необходимо решить уравнение (3.4), тогда:

$$K_1 = [Zn^{2+}][NH_3] / [(Zn^{2+}(NH_3))^{2+}] \text{ или:} \quad (3.4)$$

$$[(Zn(NH_3))^{2+}] = Zn^{2+}[NH_3] / K_1 \quad (3.5)$$

Для других комплексов справедливо:

$$[(Zn(NH_3)_2)^{2+}] = [Zn^{2+}][NH_3]^2 / K_1 K_2 \quad (3.6)$$

$$[(Zn(NH_3)_3)^{2+}] = [Zn^{2+}][NH_3]^3 / K_1 K_2 K_3 \quad (3.7)$$

$$[(ZnNH_3)_4]^{2+} = [Zn^{2+}][NH_3]^4 / K_1 K_2 K_3 K_4 \quad (3.8)$$

Подставив в уравнение (3.2) соответствующие равенства (3.5-3.8), получим:

$$[Zn_{общ}^{2+}] = [Zn^{2+}] + [Zn^{2+}][NH_3] / K_1 + [Zn^{2+}][NH_3]^2 / K_1 K_2 + [Zn^{2+}][NH_3]^3 / K_1 K_2 K_3 + [Zn^{2+}][NH_3]^4 / K_1 K_2 K_3 K_4 \quad (3.9)$$

Или:

$$[Zn^{2+}](1 + [NH_3] / K_1 + [NH_3]^2 / K_1 K_2 + [NH_3]^3 / K_1 K_2 K_3 + [NH_3]^4 / K_1 K_2 K_3 K_4) - [Zn_{общ}^{2+}] = 0 \quad (3.10)$$

Доля соответствующих ионов в системе ( $\alpha$ ) будет равна:

$$\alpha_{Zn^{2+}} = 1 / (1 + [NH_3] / K_1 + [NH_3]^2 / K_1 K_2 + \dots + [NH_3]^4 / K_1 K_2 K_3 K_4) \quad (3.11)$$

$$\alpha_{(Zn^{2+})_1(NH_3)^{2+}} = 1/(1+[NH_3] / K_1+[NH_3]^2 / K_1K_2+\dots+[NH_3]^4 / K_1K_2K_3K_4) \quad (3.12)$$

$$\alpha_{(Zn^{2+})_2(NH_3)^{2+}} = 1/(1+[NH_3] / K_1+[NH_3]^2 / K_1K_2+\dots+[NH_3]^4 / K_1K_2K_3K_4) \quad (3.13)$$

Значения констант нестойкости  $K_1$ - $K_4$  берем из таблицы 3.3.

Из представленных выражений доли каждого вида комплекса видно, что она не зависит от концентрации цинка в растворе, а только от концентрации ионов аммония.

Учитывая значения, представленные в таблице 3.3, можно отметить, что доля комплексов цинка с координационным числом 4 будет преобладать в растворах, причем с увеличением концентрации аммиака их доля растет.

Баланс по аммиаку в растворе можно представить в виде равенства:

$$[NH_{3\text{общ}}]=NH_3+[(Zn^{2+}NH_3)]^{2+}+2[(Zn^{2+}(NH_3)_2)]^{2+}+3[(Zn^{2+}(NH_3)_3)]^{2+}+4[(Zn^{2+}(NH_3)_4)]^{2+} \quad (3.14)$$

С учетом выражений (3.11-3.13) имеем:

$$[NH_{\text{общ}}]-[NH_3]-([NH_3]/K_1+2[NH_3]^2/K_1K_2+3[NH_3]^3/K_1K_2K_3+4[NH_3]^4/K_1K_2K_3K_4)=0 \quad (3.15)$$

В работе [74] были построены кривые распределения форм аммиачных комплексов цинка в зависимости от концентрации лиганда (аммиака), они представлены на рисунке 3.4.

Из рисунка следует, что при малых концентрациях аммиака (0,001-0,1 моль/дм<sup>3</sup>) в растворе преобладают комплексы с малым координационным числом от 1 до 3. При увеличении концентрации до 0,1-1 моль/дм<sup>3</sup> в растворе преобладают комплексные соединения с координационным числом 4, при дальнейшем увеличении концентрации аммиачного лиганда, доля комплексов с координационными числами 1-3 близка к нулю.

Подобные кривые были построены и изучены также в работе [68].

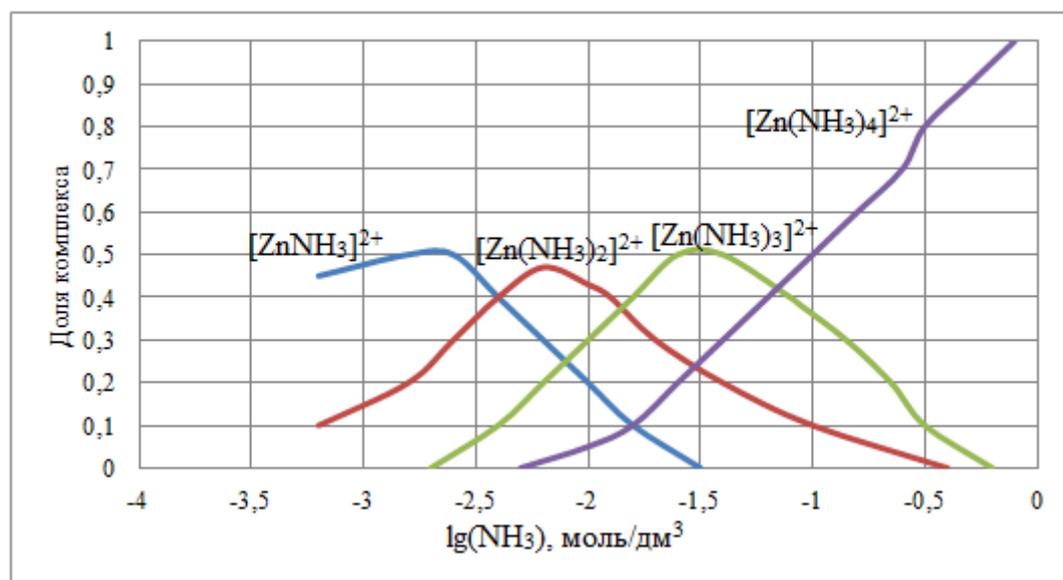


Рисунок 3.4 – Распределение форм аммиачных комплексов цинка в зависимости от концентрации лиганда

Стоит отметить, что во время выщелачивания при повышенных концентрациях аммиака более 1 моль/дм<sup>3</sup>, как в нашем случае, в растворе должны присутствовать комплексы с координационным числом 2, то есть кривая будет располагаться в зоне правее значения  $\lg(C_{\text{NH}_3})=0$ . Доля же других комплексов должна стремиться к нулю. Однако равновесие может смещаться при изменении рН, величина которого определяется присутствием свободных гидроксильных групп.

Степень электролитической диссоциации вещества зависит не только от его концентрации в растворе, а также от присутствия в растворе других электролитов. Степень диссоциации слабого электролита ( $\text{OH}^-$ ) понижается при введении в раствор сильного электролита ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), содержащего одноименный ( $\text{NH}_4^+$ ) ион с исходным электролитом. Влияние одноименного иона можно объяснить с позиций закона действующих масс.

Рассмотрим равновесие в растворе аммиака:



Константу равновесия этой реакции можно представить уравнением:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (3.17)$$

При добавлении к раствору аммиака сильного электролита, содержащего одноименные ионы, в нашем случае хлорида аммония, концентрация катионов  $\text{NH}_4^+$  будет повышаться в несколько раз. С учетом этого числитель уравнения 3.17 возрастает и значение превысит константу диссоциации. Равновесие в такой системе нарушится и будет восстанавливаться в результате соединения ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$  в недиссоциированные молекулы  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

С учетом этого проведен расчет концентрации ионов водорода и значения рН в растворах слабых кислот и оснований.

Можно рассчитать концентрацию  $\text{OH}^-$  и  $\alpha$  в растворах слабых оснований ( $\text{BON}$ ) в присутствии их солей ( $\text{BX}$ ). В этом случае концентрацию  $\text{BON}$  принимают равной общей концентрации основания  $C_{\text{BON}}$ , а концентрацию катионов  $\text{B}^+$  - концентрации соли ( $C_{\text{B}^+}$ ).

$$[\text{BON}] = C_{\text{BON}}; [\text{B}^+] = C_{\text{B}^+} \quad (3.18)$$

Аналогично проведем точный расчет в растворах слабых оснований.

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}} \quad (3.19)$$

С учетом вышеизложенного концентрация ионов гидроксидов рассчитывается по следующей формуле:

$$[\text{OH}^-] = -\frac{K_{\text{KOH}}}{2} \pm \sqrt{\frac{K_{\text{KOH}}^2}{4} + K_{\text{KOH}} \cdot C_{\text{KOH}}} \quad (3.20)$$

Тогда концентрация гидроксид ионов  $\text{pOH} = 2,54$ .

Значение рН раствора гидроксида аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) при концентрации его 1 моль/дм<sup>3</sup> равно 11, отсюда рН аммиачно-хлоридного раствора

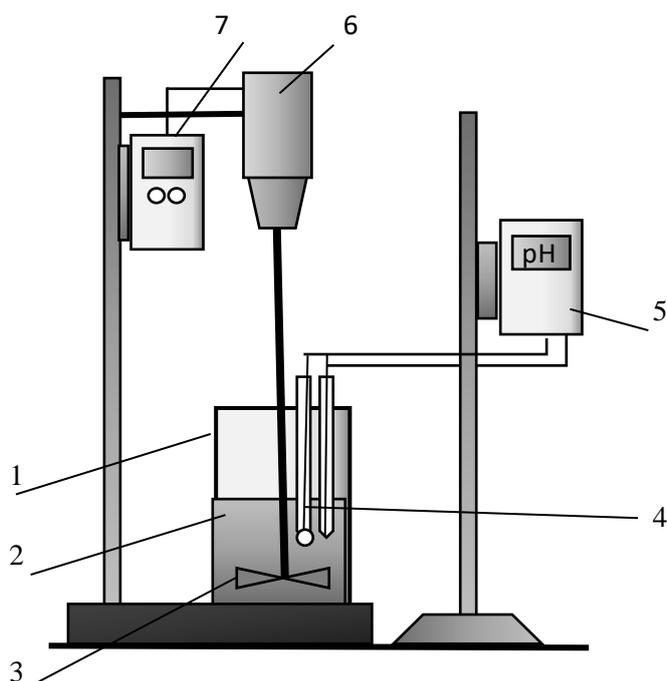
$$\text{pH} = 11 - 3,54 = 8,46.$$

Полученные данные подтверждают смещение равновесия в устойчивом (по природе «буферном») аммиачно-хлоридном растворе при добавлении одноименных ионов (т.е. раствора аммиака), что ранее не было учтено. Следовательно, значения рН соответствуют диапазону, где преобладающим являются комплексы с координационным числом 2, что и представлено на

диаграмме (рисунок 3.4). Дальнейшие опыты по выщелачиванию проведены с учетом того, что цинк находится в виде комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ .

### 3.3 Методика проведения выщелачивания вельц-возгонов

Опыты по выщелачиванию вельц-возгонов пыли ЭДП проводили в стеклянном стакане объемом 0,2 дм<sup>3</sup>, при механическом перемешивании и нормальных условиях. Схема лабораторной установки приведена на рисунке 3.5.



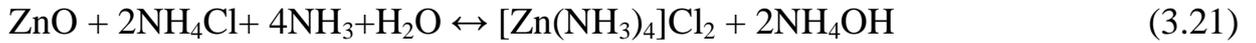
1 – реакционный стакан; 2 – пульпа; 3 – мешалка; 4 – 2-х электродная измерительная система ; 5 – рН-метр; 6 – привод; 7 – блок управления мешалки

Рисунок 3.5 – Схема установки для выщелачивания

В реакционный стакан заливали необходимый объем раствора заданной концентрации, опускали мешалку и засыпали навеску вельц-возгонов. Этот момент принимали за начало опыта. По окончании опыта пульпу фильтровали, кек промывали. Замеряли объем полученного фильтрата и промвод. Фильтрат, кек и промводу анализировали на содержание Zn и Pb. Анализ растворов проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС фирмы «Analytik Jena AG».

Промытый кек сушили в течение 24 часов при температуре 105 °С в сушильном шкафу, взвешивали и анализировали на рентгенофлюоресцентном анализаторе Shimadzu EDX-7000, затем растворяли в растворах царской водки и анализировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

Основная реакция выщелачивания:



На рисунке 3.6 представлены результаты рентгенофазового анализа кека после аммиачно-хлоридного выщелачивания.

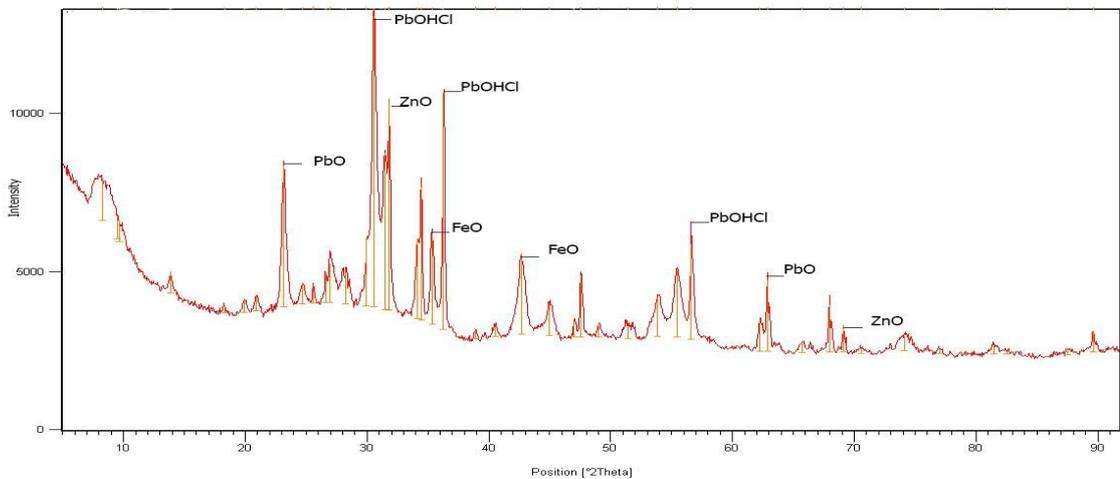


Рисунок 3.6 – Диффрактограмма рентгенофазового анализа кека после выщелачивания возгонов пылей ЭДП

Из диффрактограммы видно, что преобладают окисленные соединения свинца и железа.

### 3.4 Оптимизация процесса выщелачивания

На основании полученных результатов в программе Statistica-10 построены трехмерные зависимости извлечения цинка от варьируемых параметров.

Как было показано выше, термодинамическим анализом вероятных взаимодействий, продукты и глубина протекания реакций обусловлены, в основном, исходным составом раствора для выщелачивания (концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$

и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и соотношением Ж:Т, оптимизируя которые можно добиться максимального извлечения цинка в раствор. Влияние этих факторов оценивали методом математического планирования экспериментов (матрица  $3^3$ ). В качестве параметра оптимизации было выбрано максимальное извлечение цинка в раствор (Y).

По технологическим соображениям и термодинамическим выводам исследуемая область факторного пространства заключена в следующих пределах: соотношение Ж:Т ( $X_1$ ) 10 – 20, исходная концентрация хлорида аммония ( $X_2$ ) 2– 4 моль и свободного аммиака ( $X_3$ ) 2 – 4 М. Температура раствора во всех опытах составляла 25 °С, продолжительность 1 час.

Матрица полного трехфакторного эксперимента представлена в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Матрица полного трехфакторного эксперимента

№ опыта	Кодированные значения			Натуральные значения			Извлечение Zn, %
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Ж:Т	$C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ , моль	$C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ , моль	
1	-1	-1	-1	20	2	2	93,3
2	-1	-1	0	20	2	3	93,4
3	-1	-1	+1	20	2	4	95,6
4	-1	0	-1	20	3	2	93,4
5	-1	0	0	20	3	3	95,2
6	-1	0	+1	20	3	4	96,2
7	-1	+1	-1	20	4	2	94,8
8	-1	+1	0	20	4	3	94,4
9	-1	+1	+1	20	4	4	95,4
10	0	-1	-1	15	2	2	89,9
11	0	-1	0	15	2	3	91,1
12	0	-1	+1	15	2	4	93,2
13	0	0	-1	15	3	2	93,1
14	0	0	0	15	3	3	95,3
15	0	0	+1	15	3	4	96,1
16	0	+1	-1	15	4	2	95,0
17	0	+1	0	15	4	3	95,5
18	0	+1	+1	15	4	4	96,4
19	+1	-1	-1	10	2	2	79,2
20	+1	-1	0	10	2	3	89,5
21	+1	-1	+1	10	2	4	92,7

Продолжение таблицы 3.4

22	+1	0	-1	10	3	2	90,6
23	+1	0	0	10	3	3	93,7
24	+1	0	+1	10	3	4	93,9
25	+1	+1	-1	10	4	2	88,4
26	+1	+1	0	10	4	3	95,2
27	+1	+1	+1	10	4	4	96,2

С помощью компьютерной программы Statistica-10 полученные данные обработаны в виде поверхностей отклика и соответствующих им уравнений, в которых результирующей функцией (Y) является извлечение цинка в раствор. Анализ уравнений при условии  $Y \rightarrow \max$ , проведенный методом «Поиск оптимального решения» позволил определить оптимальные условия выщелачивания для двух факторов при фиксированном третьем. Также рассчитаны значения целевой функции для каждого уравнения, которые позволяют получить значения извлечения цинка в исследуемом диапазоне значений. Рассчитанные значения для каждой целевой функции представлены в Приложении 1.

### 3.4.1 Изучение влияния Ж:Т на степень извлечения цинка

Изучено влияние отношения Ж:Т на степень извлечения цинка при концентрации аммиака и хлорида аммония 2-4 М. На рисунке 3.7 представлены поверхности отклика для извлечения цинка в раствор при фиксированных значениях соотношения Ж:Т (Ж:Т=10,15,20). Можно отметить, что увеличение концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в растворе значительно повышает извлечение цинка при всех исследованных соотношениях Ж:Т; то же относится и к увеличению концентрации свободного аммиака. На основании полученных данных была рассчитана целевая функция для каждого уравнения и построены двухмерные поверхности целевой функции (Рисунках 3.8-3.10). Числовые значения целевых функций приведены в Приложении 1.

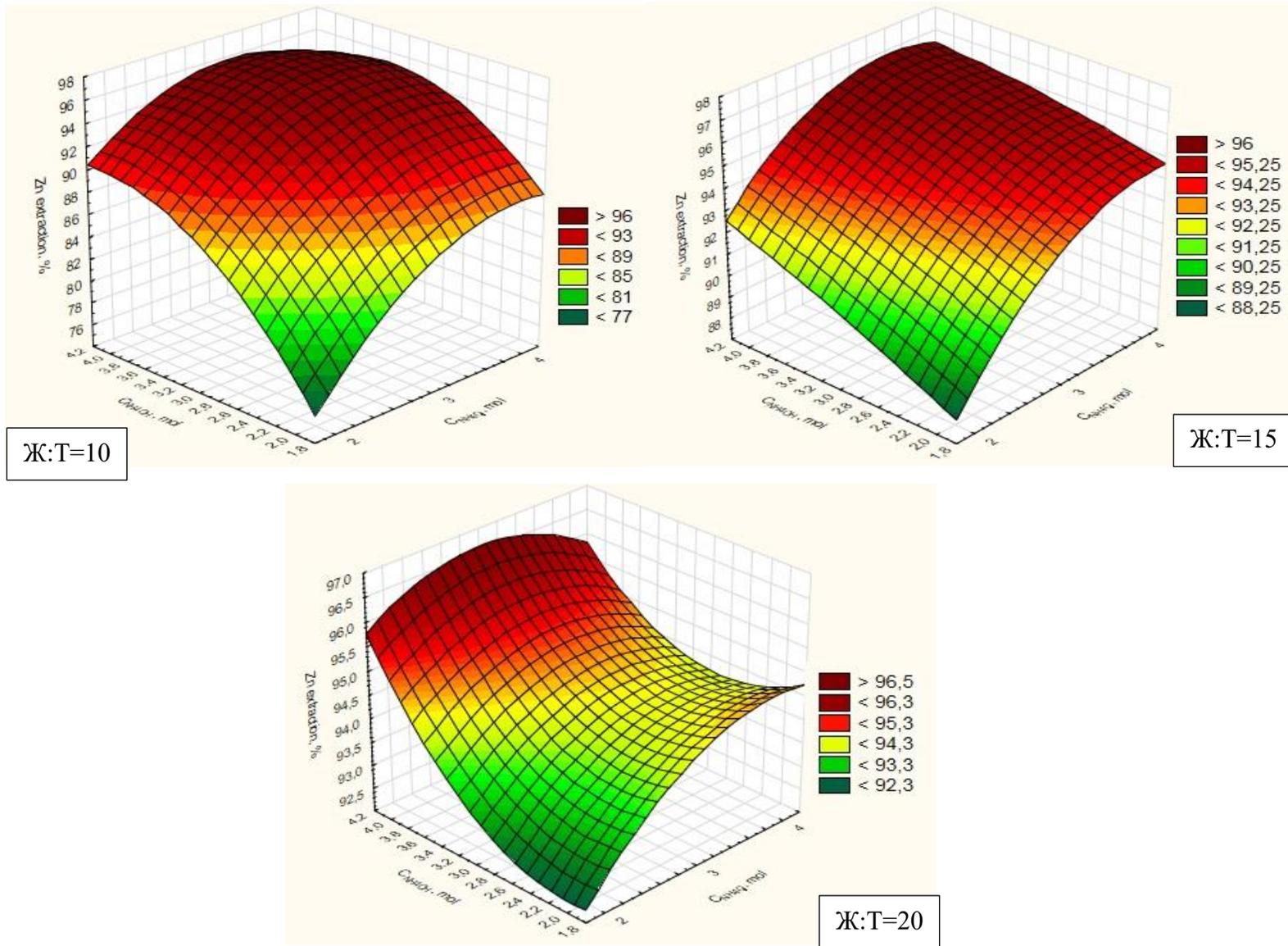


Рисунок 3.7 – Зависимость извлечения цинка в раствор от исходной концентрации хлорида аммония и аммиака при постоянном значении Ж:Т

При Ж:Т=10 поверхность отклика описывается уравнением:

$$Y = 13,664 + 22,542 \cdot X_2 + 24,175 \cdot X_3 - 1,425 \cdot X_2 \cdot X_3 - 2,533 \cdot X_2^2 - 2,633 \cdot X_3^2$$

Согласно полученным данным максимальное извлечение цинка в раствор (более 96%) при Ж:Т=10 достигается при максимальной концентрации свободного аммиака 4 моль.

На рисунке 3.8 представлена поверхность целевой функции. На основании расчетов максимальное значение функции достигает значения 96,49 при концентрации аммиака 3,67 моль и концентрации хлорида аммония 3,42 моль, что в целом также подтверждается расчетами. Основное количество значений извлечения находится в диапазоне от 90 до 100 %.

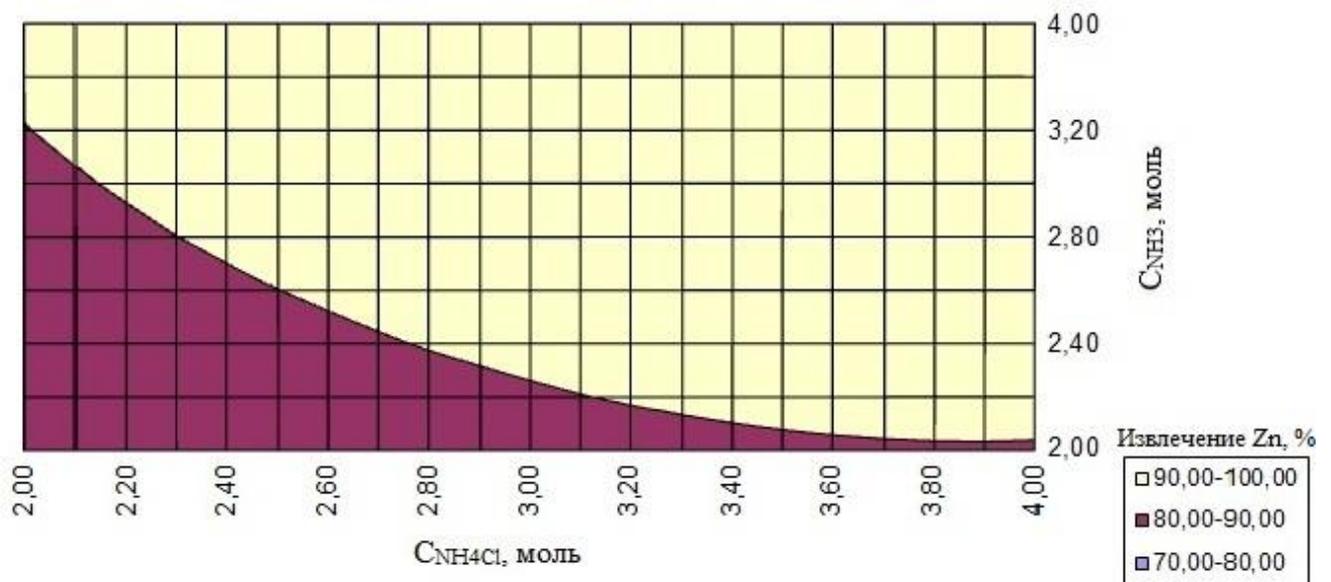


Рисунок 3.8 – Целевая функция зависимости концентрации аммиака и хлорида аммония при Ж:Т=10

При соотношении Ж:Т=15 извлечение также достигало порядка 96 %. Для высокого извлечения цинка требуются повышенные (не менее 4 моль) содержания аммиака и хлорида аммония в исходном растворе выщелачивания. Уравнение поверхности отклика для Ж:Т=15:

$$Y = 67,658 + 11,108 \cdot X_2 + 3,608 \cdot X_3 - 0,475 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,150 \cdot X_3^2 - 1,25 \cdot X_2^2$$

Построена также поверхность целевой функции для данного уравнения на рисунке 3.9. Рассчитано максимальное значение функции равное 96,65 % извлечение цинка при концентрации аммиака 4 моль и концентрации хлорида аммония 3,68 моль. Можно отметить, что практически все значения извлечения находятся в диапазоне 90-100 %, чему соответствуют и трехмерные плоскости.

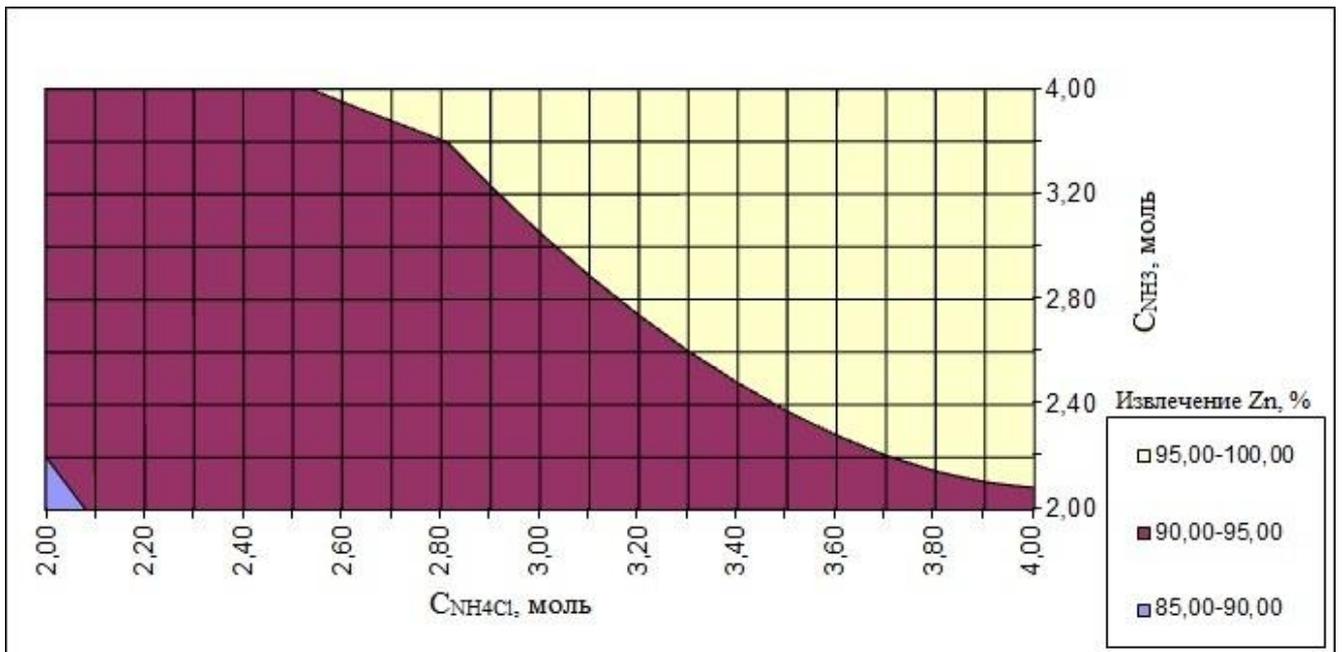


Рисунок 3.9 – Целевая функция зависимости концентрации аммиака и хлорида аммония при Ж:Т=15

Для соотношения Ж:Т=20 (рисунок 3.7) характерна седловидная форма поверхности отклика, говорящая о заметном совместном влиянии содержаний аммиака и хлорида аммония на извлечение цинка в раствор, что подтверждается величиной соответствующего коэффициента в уравнении поверхности отклика:

$$Y = 87,431 + 5,292 \cdot X_2 - 2,075 \cdot X_3 - 0,425 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,583 \cdot X_2^2 + 0,717 \cdot X_3^2$$

Максимальное значение функции достигается 94,6 % при концентрации аммиака 2 моль и хлорида аммония 3,81 моль. Более половины значений извлечения цинка, согласно расчетным данным, соответствует значениям 94-96 %. Поверхность целевой функции для Ж:Т=20 приведена на рисунке 3.10.

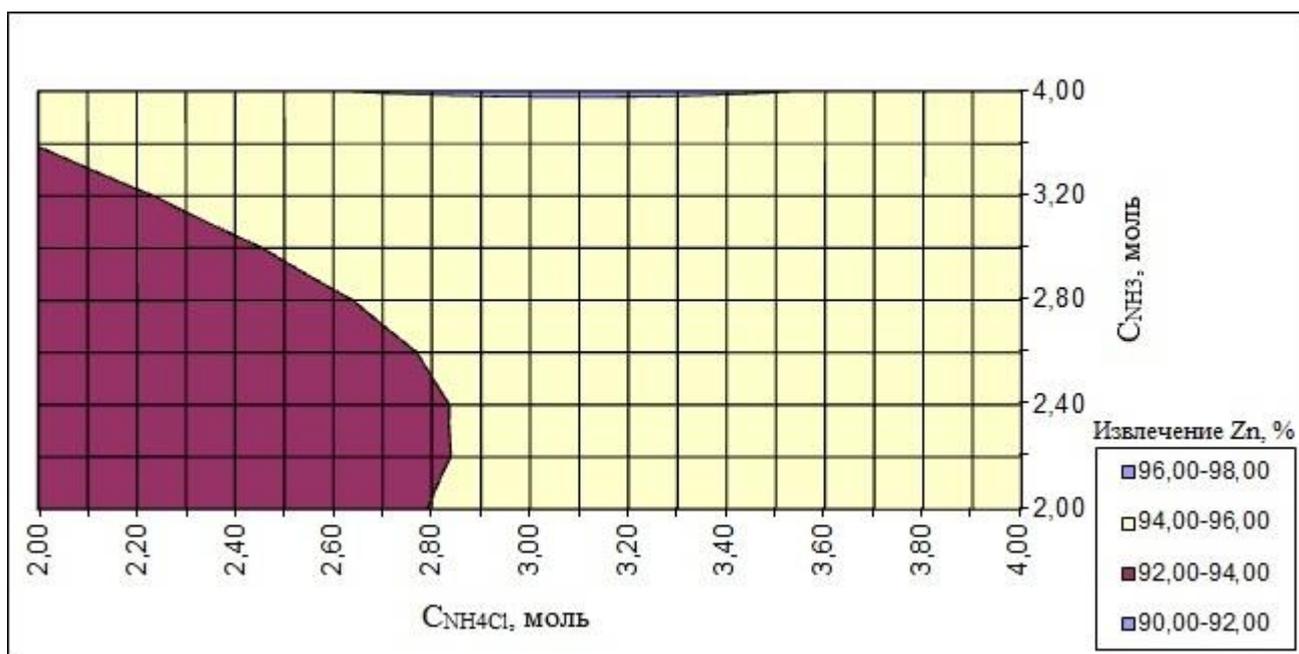


Рисунок 3.10 – Целевая функция зависимости концентрации аммиака и хлорида аммония при Ж:Т=20

Из анализа приведенных уравнений следует, что в интервале значений Ж:Т=10-20 оптимальное значение достигнуто при концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  составляют 3,68 и 4 моль, соответственно. Соотношение Ж:Т=15 в этих условиях является оптимальным.

### 3.4.2 Изучение влияния концентрации аммиака на выщелачивание цинка

Следующие поверхности отклика были построены при фиксированных значениях концентрации свободного аммиака 2-4 моль (рисунок 3.11). На основании полученных функций также были рассчитаны числовые значения и построены поверхности целевой функции (рисунки 3.12-3.14). Значения для построения поверхностей целевой функции также представлены в Приложении А.

Форма поверхностей отклика практически одинакова для всех фиксированных значений концентрации свободного аммиака. Извлечение цинка резко возрастает при одновременном увеличении концентрации хлорида аммония в растворе и соотношения Ж:Т, достигая значений 96-97 %.

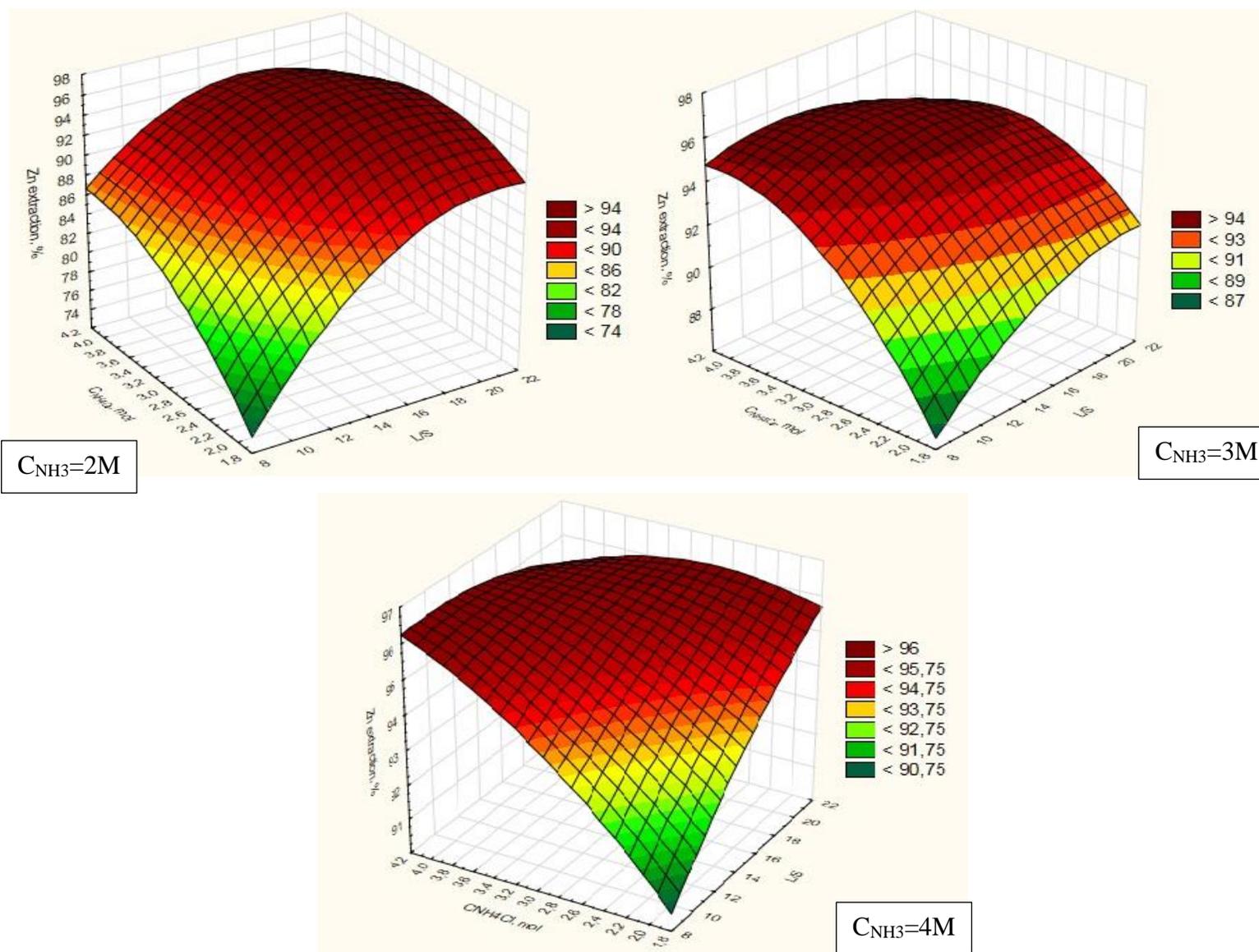


Рисунок 3.11 – Зависимость извлечения цинка в раствор от исходной концентрации хлорида аммония и Ж:Т при постоянной концентрации аммиака

При концентрации аммиака 2 моль уравнение поверхности отклика имеет вид:

$$Y = 12,453 + 5,192X_1 + 22,008 \cdot X_2 - 0,385 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,109 \cdot X_1^2 - 2,267 \cdot X_2^2$$

Наибольшее влияние на извлечение цинка оказывает соотношение Ж:Т, оптимальное расчетное значение которого составляет 18:1. Расчетная оптимальная концентрация хлорида аммония равна 3,3 моль. В этих условиях удается достичь максимального (96 %) извлечения цинка в раствор. Преимущественно значения извлечения цинка располагаются в интервале от 90 до 100 %, как видно на рисунке 3.12.

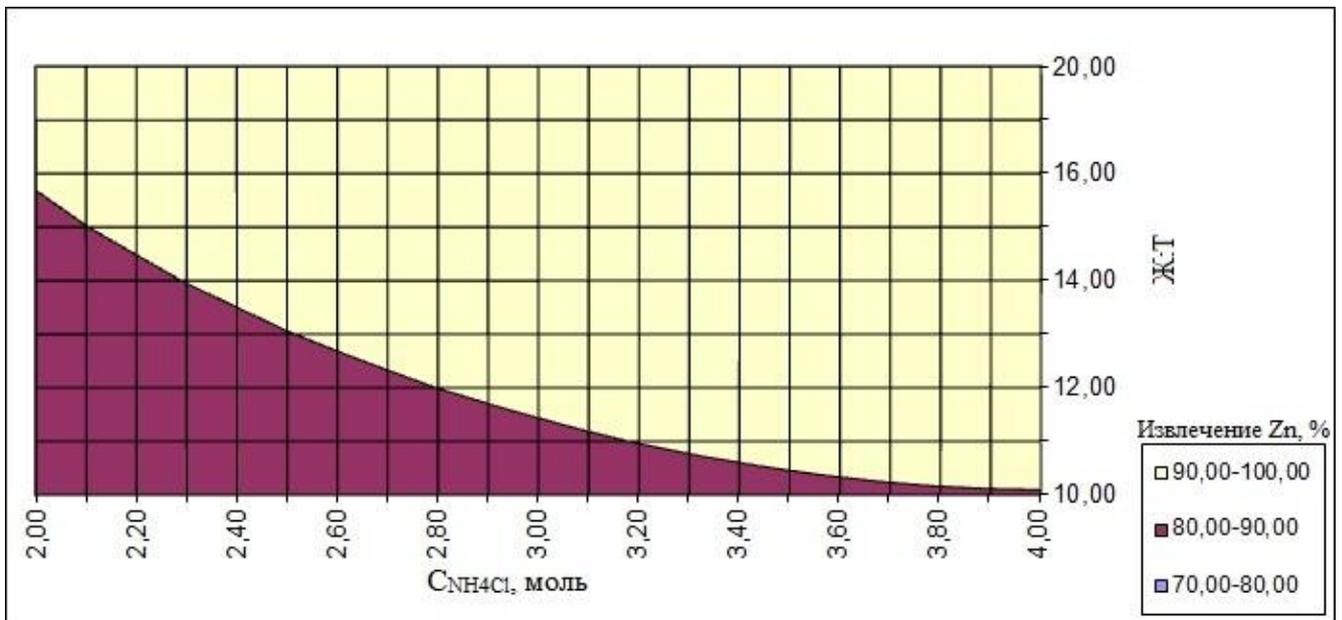


Рисунок 3.12 – Целевая функция зависимости Ж:Т и хлорида аммония при концентрации аммиака 2 моль

Поверхность отклика при концентрации аммиака 3 моль может быть описана уравнением:

$$Y = 57,803 + 1,512 \cdot X_1 + 14,675 \cdot X_2 - 0,195 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,617 \cdot X_2^2 - 0,0267 \cdot X_1^2$$

Из уравнения видно, что определяющим фактором в этом случае является концентрация хлорида аммония, оптимальное значение которой (при оптимальном

Ж:Т=15) составляет 3,6 моль. Извлечение цинка в раствор в этих условиях достигает 95,9 %. Изображение целевой функции представлено на рисунке 3.13.

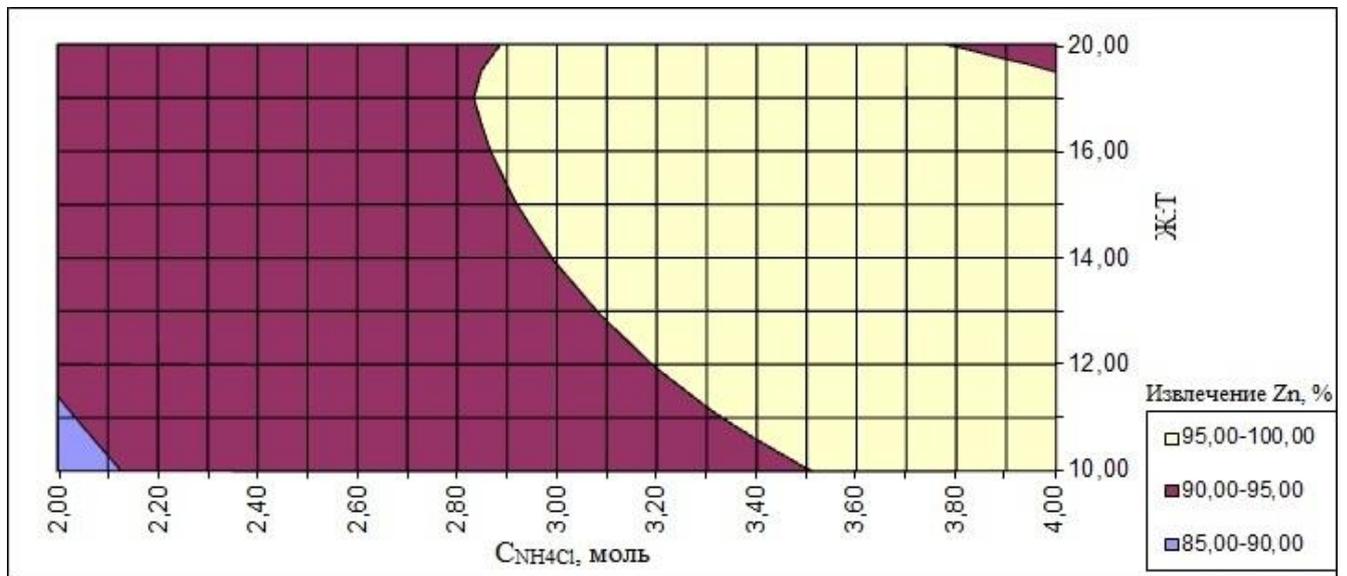


Рисунок 3.13 – Целевая функция зависимости Ж:Т и хлорида аммония при концентрации аммиака 3 моль

Максимум извлечения цинка 96,2 % при концентрации свободного аммиака 4 моль также достигается в следующих оптимальных условиях: концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3,6 моль, соотношение Ж:Т=13, согласно уравнению:

$$Y = 75,331 + 0,982 \cdot X_1 + 6,758 \cdot X_2 - 0,185 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,483 \cdot X_2^2 - 0,0093 \cdot X_1^2$$

В этих условиях более выражено положительное влияние на результат выщелачивания концентрации хлорида аммония.

При начальной концентрации аммиака 4 моль определены следующие оптимальные значения других факторов: концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4 моль, отношение Ж:Т =13. Расчетное извлечение цинка в раствор составляет 96,3 %. Согласно Рисунку 3.14 можно отметить, что большая часть значений соответствует извлечению цинка 94-96 %, однако при концентрации хлорида аммония 3,9- 4 моль повышает до 96-98% при соотношения Ж:Т от 10 до 18.

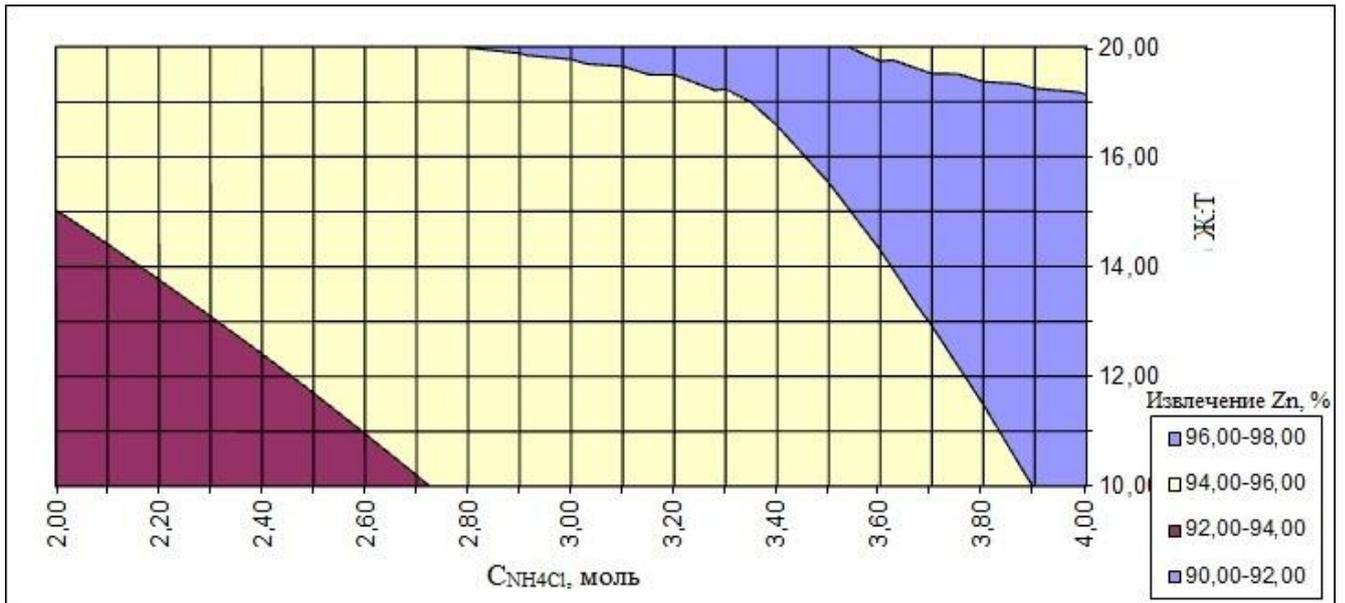


Рисунок 3.14 – Целевая функция зависимости Ж:Т и хлорида аммония при концентрации аммиака 4 моль

### 3.4.3 Изучение влияния концентрации хлорида аммония на выщелачивание цинка

Следующие поверхности отклика были построены при фиксированных значениях концентрации хлорида аммония 2-4 моль (рисунки 3.15). Максимальное извлечение цинка достигается при Ж:Т=15.

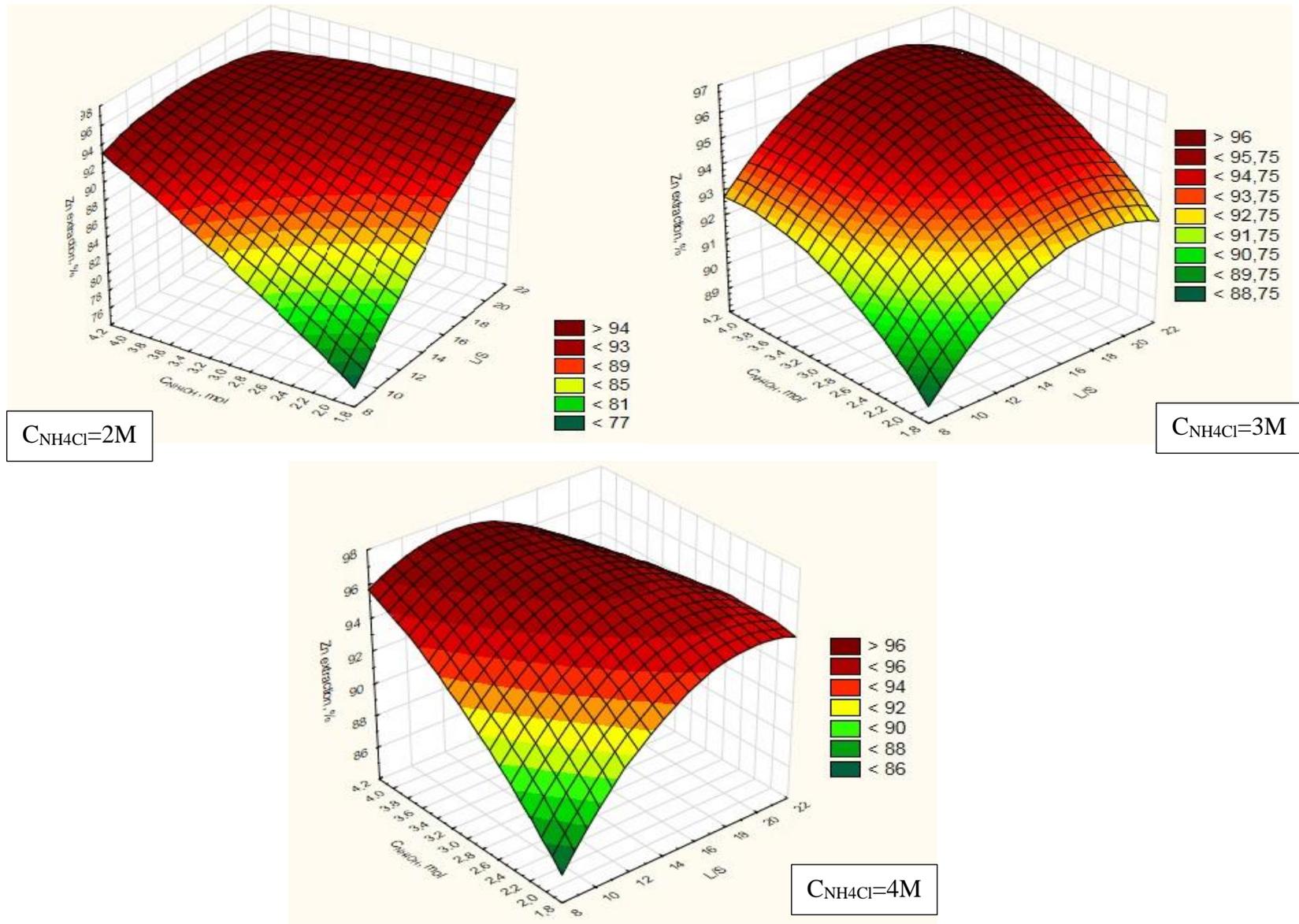


Рисунок 3.15 – Зависимость извлечения цинка в раствор от концентрации свободного аммония и Ж:Г при постоянной концентрации хлорида аммония

При  $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 2$  моль извлечение цинка определяется по уравнению:

$$Y = 34,878 + 3,450 \cdot X_1 + 14,083 \cdot X_1 - 0,56 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,0366667 \cdot X_1^2 - 0,416667 \cdot X_3^2$$

Оптимальными условиями для выщелачивания цинка являются: Ж:Т=16,5,  $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4$  моль (расчетное извлечение цинка в раствор 94,5 %). Большая часть значений извлечения цинка соответствует интервалу 90-100 %, при концентрации аммиака более 3,5 все значения более 90 %. Целевая функция зависимости Ж:Т и аммиака при концентрации хлорида аммония 2 моль представлена на рисунке 3.16.

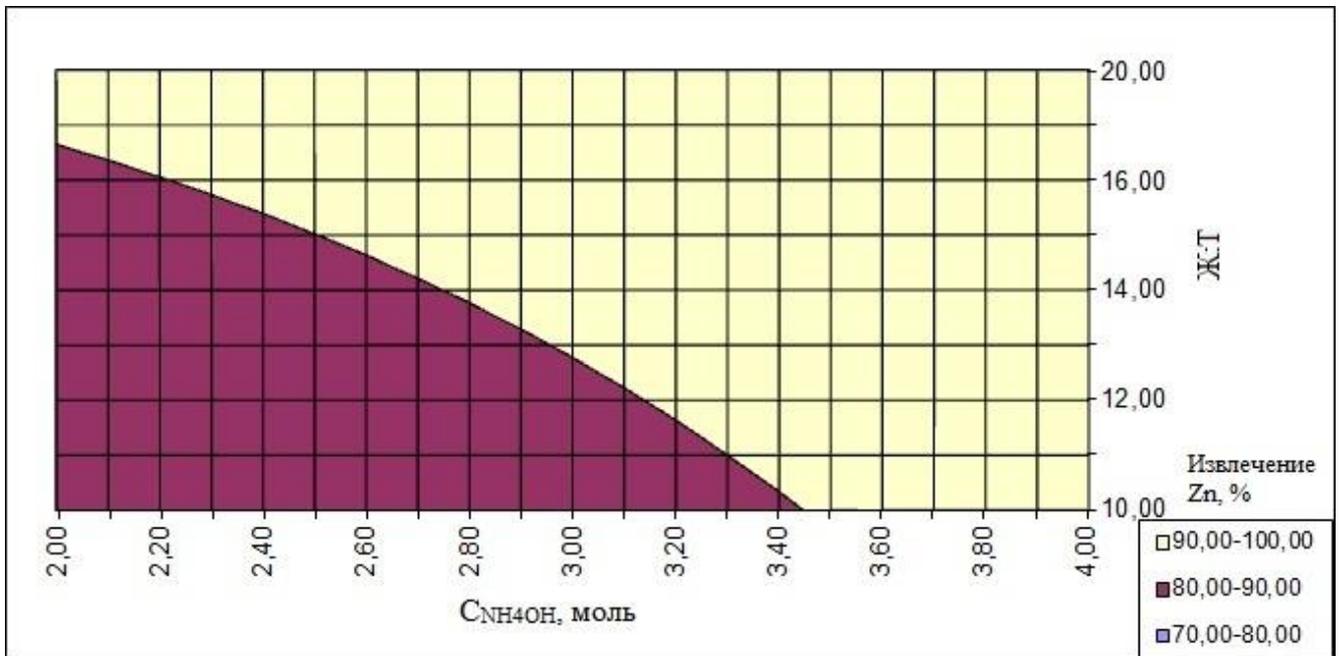


Рисунок 3.16 – Целевая функция зависимости Ж:Т и аммиака при концентрации хлорида аммония 2 моль

При концентрации хлорида аммония 3 моль расчетное уравнение имеет вид:

$$Y = 69,775 + 1,495 \cdot X_1 + 6,992 \cdot X_3 - 0,025 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,850 \cdot X_3^2 - 0,040 \cdot X_1^2$$

Согласно расчетам определены следующие оптимальные значения факторов: Ж:Т=17,5;  $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 3,86$  моль. Извлечение цинка при этих параметрах составляет 96,3 %. Значения свыше 95 % могут достигаться только при соотношении Ж:Т более 12 и концентрации аммиака более 2,6 моль, что видно из рисунка 3.17.

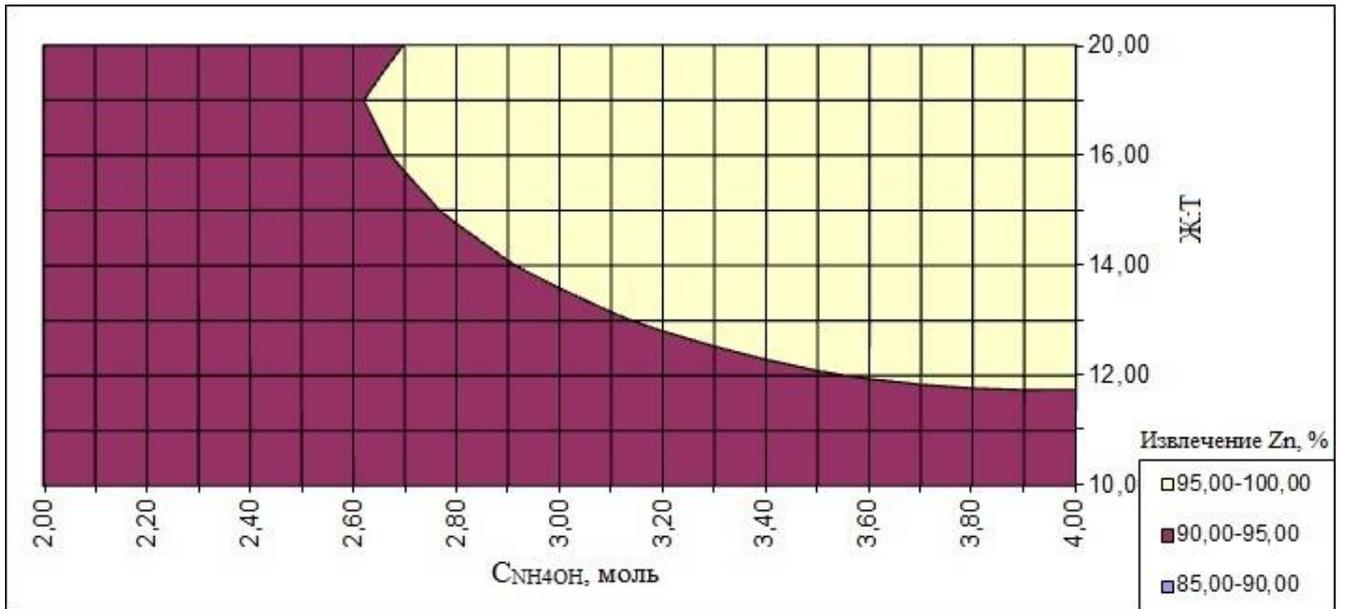


Рисунок 3.17 – Целевая функция зависимости Ж:Т и аммиака при концентрации хлорида аммония 3 моль

Для фиксированной концентрации хлорида аммония 4 моль получено следующее уравнение поверхности отклика:

$$Y = 50,3 + 3,280 \cdot X_1 + 11,833 \cdot X_3 - 0,360 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,068 \cdot X_1^2 - 0,800 \cdot X_3^2$$

Максимальное извлечение цинка в раствор 96,4 % может быть получено при оптимальных значениях факторов: Ж:Т=10,  $C_{NH_4OH}=4M$ . Более половины значений соответствуют диапазону значений от 95 до 100 %, однако при максимальном значении Ж:Т=20 и максимальной концентрации аммиака 4 моль извлечение достигается менее 95 %, что видно из рисунка 3.18.

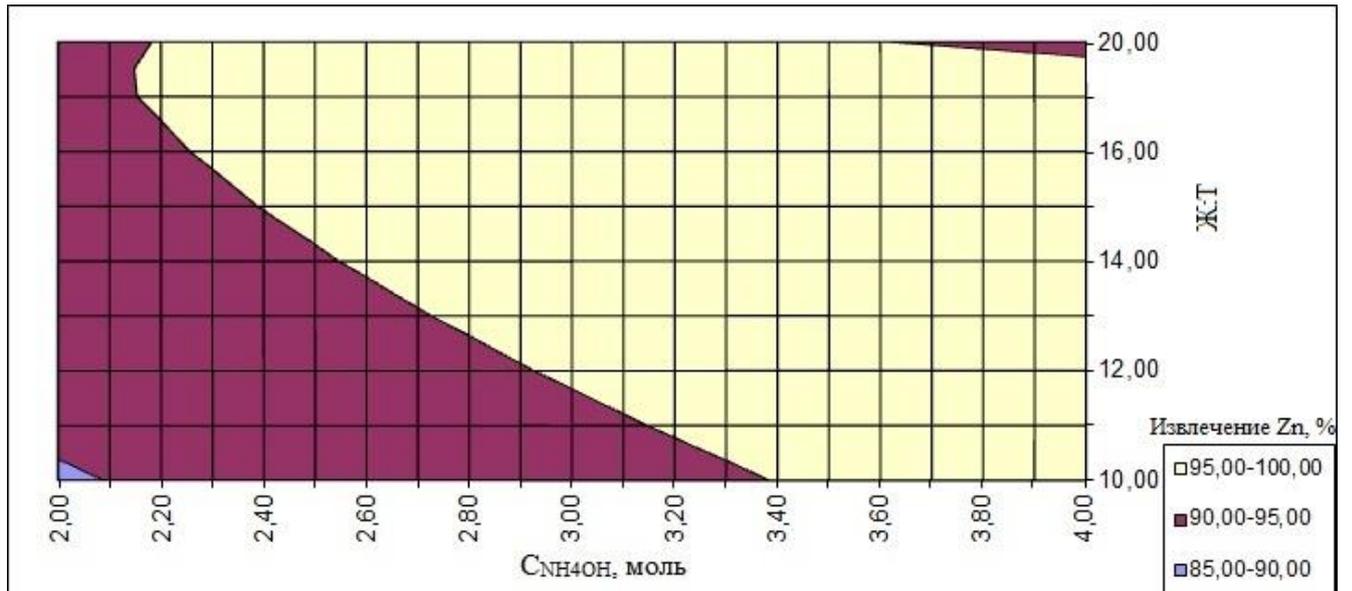


Рисунок 3.18 – Целевая функция зависимости Ж:Т и аммиака при концентрации хлорида аммония 4 моль

### 3.5 Исследование кинетики процесса аммиачного выщелачивания пыли ЭДП

Кинетические опыты проводили при концентрациях хлорида аммония и свободного аммиака 4 моль/дм<sup>3</sup>, соотношении Ж:Т = 15, температурах 298 и 318К. Данные параметры являются оптимальными для извлечения цинка в раствор.

Пробы отбирали с интервалом 5 минут, каждую из отобранных проб анализировали на содержание цинка и вычисляли степень извлечения и массу перешедшего в раствор цинка. Результаты представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Зависимость степени извлечения цинка в раствор от продолжительности выщелачивания

Время контакта (τ), мин.	Массовая доля извлечения цинка (ω), %	
	T=298K	T=318K
0	0	0
5	38,5	15,8
10	55,8	27,3

Продолжение таблицы 3.5.

15	65,9	36,5
20	74,2	44,8
25	81,2	52,7
30	85,4	59,9
35	89,3	66,6
40	93,1	71,9
45	96,5	77,0

На основании приведенных в таблице 3.5 данных построили графическую зависимость степени выщелачивания цинка из активной массы от времени контакта (рисунок 3.19).

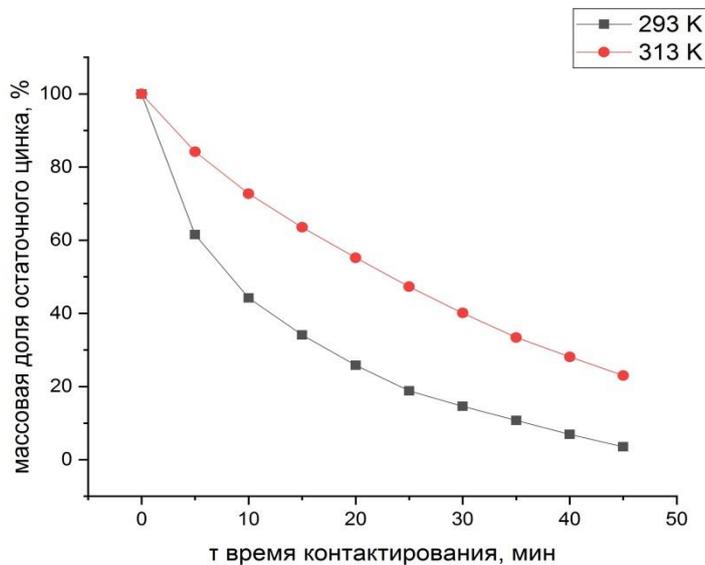


Рисунок 3.19 – Зависимость степени выщелачивания цинка из активной массы от времени контакта

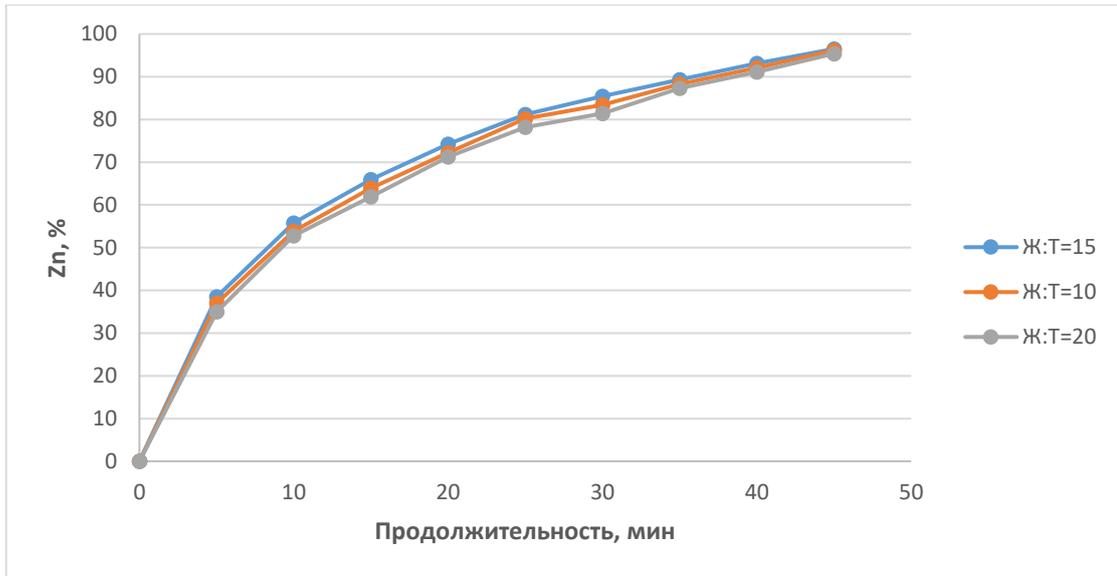
На основе полученных данных можно сделать вывод, что при повышенной температуре степень выщелачивания цинка снижается, что связано, очевидно, с тем, что при повышении температуры аммиак начинает улетучиваться с большей скоростью.

Для определения частного порядка реакции по цинку использовали метод избыточных концентраций или метод изолирования Оствальда. При проведении реакции в условиях, когда концентрация одного из реагентов много меньше концентрации другого и скорость реакции зависит от концентрации только этого реагента, порядок реакции по данному веществу определяется достаточно достоверно графическим методом, который заключается в построении графика зависимости концентрации реагента от времени в различных координатах. Для различных частных порядков эти зависимости имеют следующий вид:

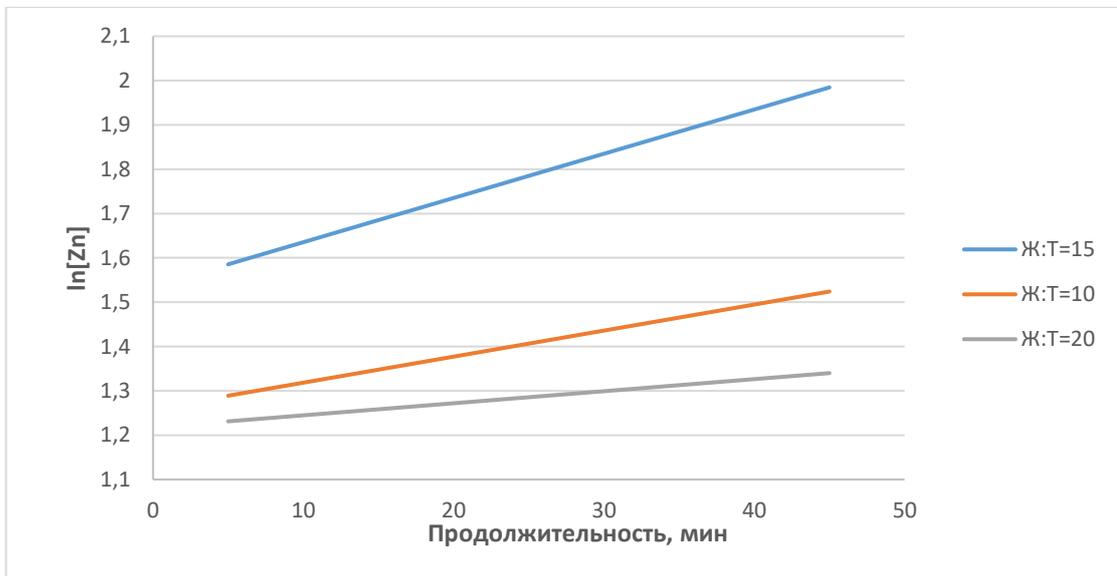
Таблица 3.6 – Показатели зависимости концентрации от времени при различных порядках реакций

Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
1	$\ln C = \ln c_0 - k\tau$
2	$\frac{1}{C} = k\tau + \frac{1}{C_0}$
3	$\frac{1}{C^2} = k\tau + \frac{1}{C_0^2}$

Если построить графики этих зависимостей на основании опытных данных, то лишь одна из них будет являться прямой линией. Если, например, график, построенный по опытным данным, оказался прямолинейным в координатах  $\ln C = f(t)$ , то частный порядок реакции по данному веществу равен единице.



а)



б)

Рисунок 3.20 – Зависимости концентрации Zn (а) и  $\ln[Zn]$  (б) от продолжительности выщелачивания

На рисунке 3.20 а приведена зависимость изменения концентрации цинка во времени в процессе выщелачивания. При высоких соотношениях Ж:Т в растворе изменяется только концентрация цинка, концентрацию растворителя можно считать постоянной.

Кроме того, определение порядка реакции перехода оксида цинка в амминокомплекс проводили методом графического дифференцирования кинетических кривых, приведенных на рисунке 3.21.

На основе результатов вычислений, сведенных в таблице 3.7, построили график в координатах  $\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i} - \lg(\omega_0 - \omega_i)$ , и по линейной зависимости определили порядок реакции образования амминокомплекса цинка при температуре 293К. При построении графика был использован метод наименьших квадратов (рисунок 3.21).

Таблица 3.7 – Результаты расчета кинетической кривой зависимости взаимодействия массовой доли  $\omega_i$  оксида цинка с аммиачным раствором от времени при температуре 293К

$\tau$ , мин	$\Delta\tau$ , мин	$\omega$ , %	$\Delta\omega$ , %	$\Delta\omega/\Delta\tau$	$\lg (\Delta\omega/\Delta\tau)$	$(\omega_0 - \omega_i)$ , %	$\lg (\omega_0 - \omega_i)$ , %
0	0	100	100	-	-	-	-
5	5	61,5	38,5	7,7	0,886490725	38,5	1,58546073
10	5	44,2	17,3	3,46	0,539076099	55,8	1,746634199
15	5	34,1	10,1	2,02	0,305351369	65,9	1,818885415
20	5	25,8	8,3	1,66	0,220108088	74,2	1,870403905
25	5	18,8	7	1,4	0,146128036	81,2	1,909556029
30	5	14,6	4,2	0,84	-0,075720714	85,4	1,931457871
35	5	10,7	3,9	0,78	-0,107905397	89,3	1,950851459
40	5	6,9	3,8	0,76	-0,119186408	93,1	1,968949681
45	5	3,5	3,4	0,68	-0,167491087	96,5	1,984527313

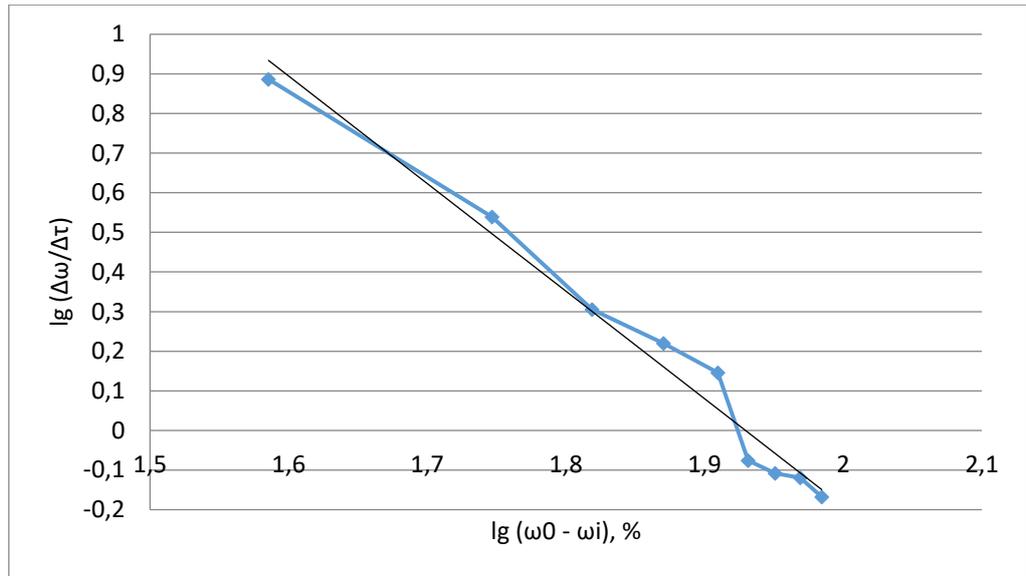


Рисунок 3.21 – Графическая зависимость  $\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$  от  $\lg(\omega_0 - \omega_i)$  процесса образования аминокомплекса цинка при  $T=293\text{K}$

Подстановка полученных данных в формулу для расчета тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс приводят к значению  $n$  равному 0,5.

Константу скорости процесса образования продукта реакции определяли по уравнению

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot (C_0 - C)^n \quad (3.22)$$

где  $n$  – порядок реакции.

В логарифмической форме это уравнение принимает вид:

$$\lg \frac{dC}{d\tau} = \lg k + n \lg (C_0 - C) \quad (3.23)$$

После замены в уравнение (3.15) молярной концентрации  $C_i$  на массовую долю аминокомплекса получаем уравнение:

$$\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i} = \lg k + n \lg [\omega_0 - \omega_i], \quad (3.24)$$

где  $\Delta\omega_i$  - изменение массовой доли (%) образованного аминокомплекса.

Среднее значение  $k_{293} = 0,299 \text{ часов}^{-1} = 17,94 \text{ мин}^{-1}$ .

На основании графического дифференцирования другой температурной кривой при 313K были рассчитаны аналогичные значения и представлены в

таблице 3.8. Значения также были продифференцированы и представлены на рисунке 3.22.

Таблица 3.8 – Результаты расчета кинетической кривой зависимости взаимодействия массовой доли  $\omega_i$  оксида цинка с аммиачным раствором от времени при температуре 313К.

$\tau$ , МИН	$\Delta\tau$ , МИН	$\omega$ , %	$\Delta\omega$ , %	$\Delta\omega/\Delta\tau$	$\lg(\Delta\omega/\Delta\tau)$	$(\omega_0 - \omega_i)$ , %	$\lg(\omega_0 - \omega_i)$ , %
0	0	100	100	-	-	-	-
5	5	84,2	15,8	3,16	0,499687083	15,8	1,198657087
10	5	72,7	11,5	2,3	0,361727836	27,3	1,436162647
15	5	63,5	9,2	1,84	0,264817823	36,5	1,562292864
20	5	55,2	8,3	1,66	0,220108088	44,8	1,651278014
25	5	47,3	7,9	1,58	0,198657087	52,7	1,721810615
30	5	40,1	7,2	1,44	0,158362492	59,9	1,777426822
35	5	33,4	6,7	1,34	0,127104798	66,6	1,823474229
40	5	28,1	5,3	1,06	0,025305865	71,9	1,85672889
45	5	23	5,1	1,02	0,008600172	77	1,886490725

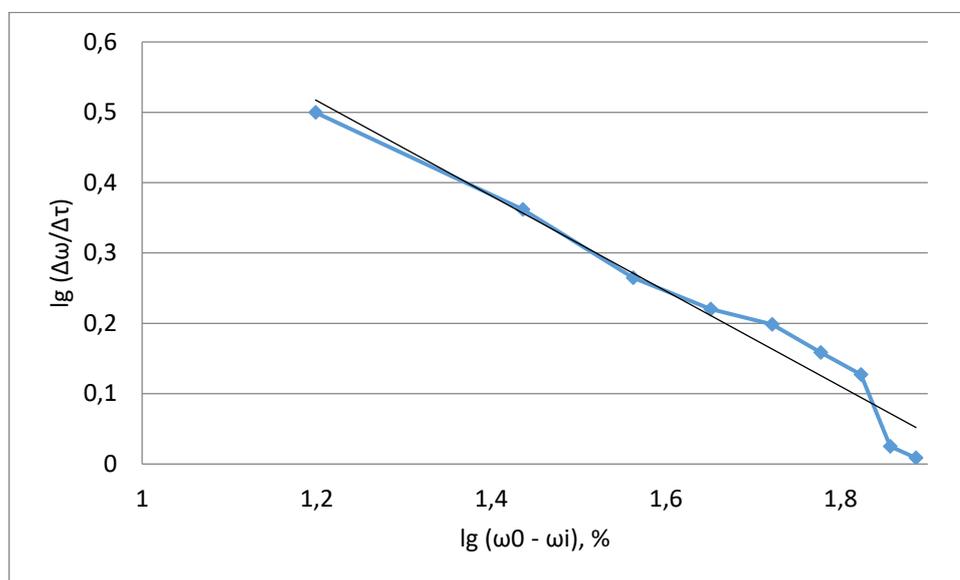


Рисунок 3.22 – Графическая зависимость  $\lg \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\tau_i}$  от  $\lg(\omega_0 - \omega_i)$  процесса образования амминокомплекса цинка при  $T=313\text{K}$

Определяем порядок реакции образования амминокомплекса при температуре 313К по тангенсу угла, который оказывается равен  $n = 0,5$ . Константу

скорости реакции при температуре 313К определяем по реакции (3.22). Среднее значение  $K_{313} = 0,464 \text{ часов}^{-1} = 27,84 \text{ мин}^{-1}$ .

Найденные значения констант скоростей процесса аммиачного выщелачивания соединений цинка из вельц-возгонов пылей ЭДП при температурах 293 и 313 К дают возможность вычислить кажущуюся энергию активации указанного процесса по формуле (3.25):

$$E_{\text{акт}} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} \quad (3.25)$$

В нашем случае  $E_{\text{акт}} = 16\,676,96 \text{ Дж/моль}$ , или  $16,67 \text{ кДж/моль}$ . Полученное значение энергии активации является свидетельством того, что процесс выщелачивания протекает преимущественно во внешнедиффузионной области.

### 3.6 Выводы

1. Таким образом, обработка результатов планируемого эксперимента позволила определить оптимальные параметры процесса выщелачивания цинка из возгонов вельцевания пылей ЭДП:

Концентрация хлорида аммония – 4М

Концентрация свободного аммиака – 4М

Соотношение Ж:Т – 15.

В этих условиях извлечение цинка в раствор (по полученным экспериментальным данным) превышает 96%; полученные растворы пригодны для дальнейших операций очистки и электроэкстракции цинка.

2. Определен порядок реакции графическим и расчетным способами, и равен первому. Константу скорости процесса образования продукта реакции определяли при температурах 293К и 313К по изменению массовой доли комплекса в единицу времени. Получены значения  $17,94 \text{ мин}^{-1}$  и  $27,84 \text{ мин}^{-1}$ , соответственно. Величина энергии активации равна  $16,67 \text{ кДж/моль}$ . По совокупности признаков можно сделать вывод о том, что процесс выщелачивания протекает преимущественно во внешнедиффузионной области.

#### 4. ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ. ЦЕМЕНТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРОВ ОТ СВИНЦА

При аммиачно-хлоридном выщелачивании в раствор могут переходить, помимо цинка, такие примесные металлы, как свинец, медь, олово, никель, висмут, сурьма [70].

Повышенное содержание цинка в пылях ЭДП связано с тем, что в сталеплавильных печах перерабатывается цинкосодержащий лом – изделия из стали, покрытой методом горячего цинкования. Для качественного покрытия поверхность стального изделия необходимо подготовить, подвергнув технологии, включающей обезжиривание поверхности; затем провести флюсование – погружение во флюсовый раствор – обычно около 30 % содержания хлорида аммония цинка при температуре примерно от 65 до 80 °С; сушка. Повышенное содержание хлора объясняется тем, что при флюсовании часть флюсового раствора закрепляется на поверхности стального изделия.

Как правило, на промышленных предприятиях процесс горячего цинкования осуществляется в цинковом расплаве с небольшим количеством различных примесных металлов, которые могут попадать в расплав следующими путями: с цинком, применяемым в качестве базы для приготовления расплава (примеси Pb, Fe, Cu, Cd и др.); в процессе цинкования происходит частичное растворение обрабатываемых стальных изделий и используемого оборудования для погружения стальных изделий (примеси, Fe, Si, Mn, Cu и др.); в расплав специально вводят различные элементы, например, для улучшения процесса цинкования и свойств покрытия (примеси Al, Mg, Ni, Sn, Pb и др.) [71-73].

Термодинамическую оценку вероятности протекания реакций основных компонентов вельц-возгонов пылей ЭДП выполнили с использованием упрощенного уравнения:

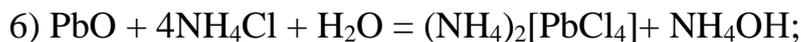
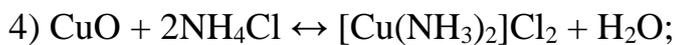
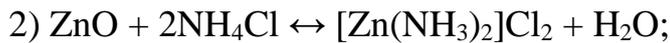
$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298}, \quad (4.1)$$

где  $\Delta G^\circ_T$  – стандартное изменение энергии Гиббса реакции при температуре T, кДж/моль;

$\Delta H^\circ_{298}$  – стандартное изменение энтальпии реакции при 298 К, кДж/моль;

$\Delta S^\circ_{298}$  – стандартное изменение энтропии реакции при 298 К, кДж/(моль·К).

Проверим вероятность протекания интересующих нас реакций в диапазоне температур от 20 до 80 °С с шагом 5 °С:



Результаты расчетов показаны на рисунке 4.1.

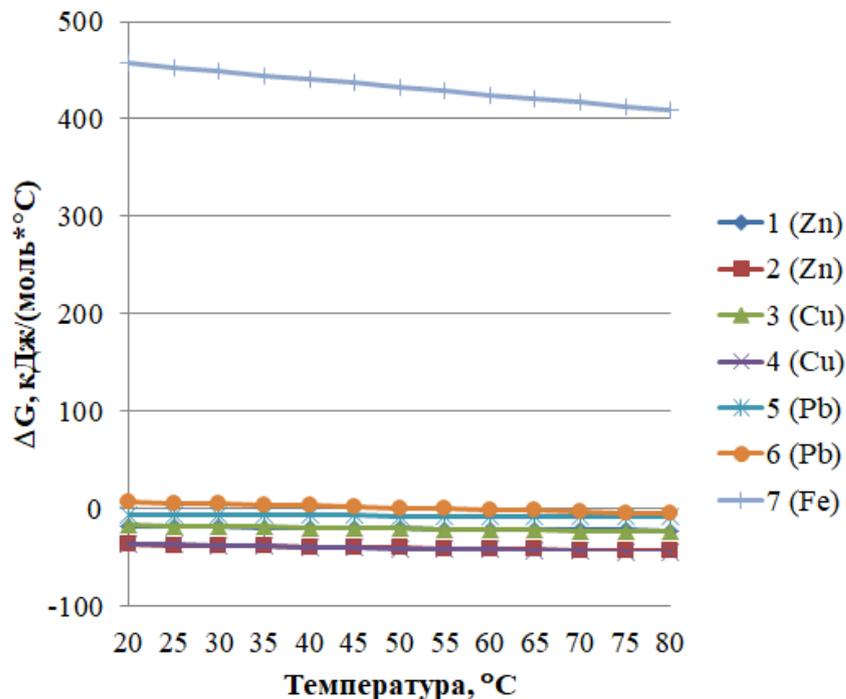


Рисунок 4.1 – Изменение энергии Гиббса реакций (1-7)

Очевидно, протекание реакции (7) в заданном диапазоне температур невозможно, поэтому рассмотрим остальные реакции в более узком диапазоне (рисунок 4.2).

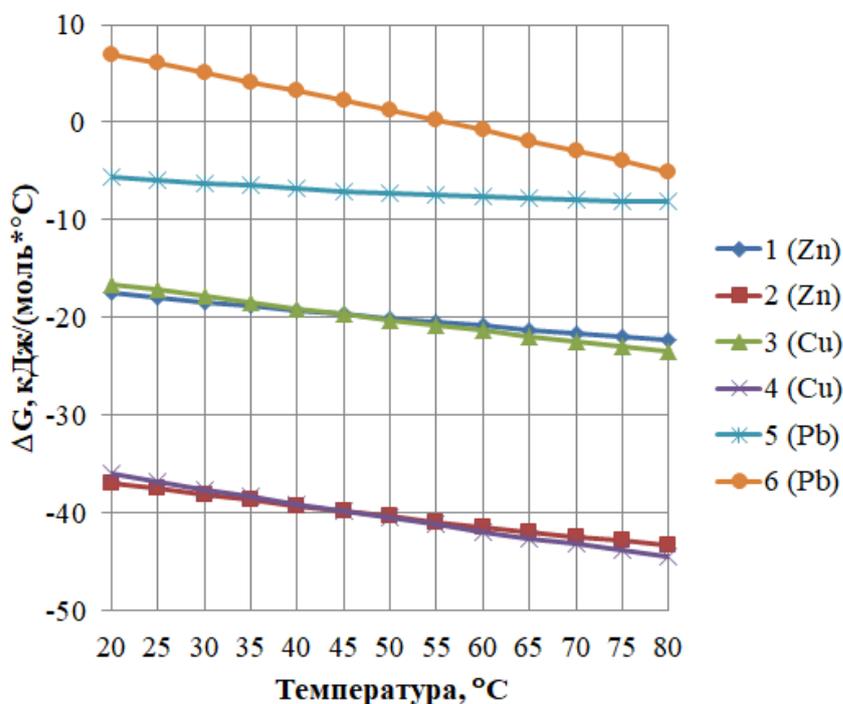


Рисунок 4.2 – Изменение энергии Гиббса реакций (1-6)

Вероятность протекания реакций с участием меди и цинка находятся примерно на одном уровне, что говорит о равновероятном протекании этих процессов. Протекание реакции (6) становится возможным при повышении температуры свыше 55 °C.

По итогам расчетов изменений энергии Гиббса можно сделать вывод, что протекание процессов растворения цинка, меди и свинца возможно; процесс выщелачивания вельц-возгонов пылей ЭДП селективен по отношению к железу.

Содержания свинца в вельц-возгонах пылей ЭДП может достигать 10 %, поэтому основной целью цементационной очистки является удаление свинца.

#### 4.1 Поведение свинца при выщелачивании

Свинец способен образовывать устойчивые комплексы с органическими и неорганическими соединениями. В качестве селективных комплексообразователей

для свинца известны ОЭДФ и Трилон Б, при определенных условиях свинец может образовывать и аммиачные комплексы. Авторами статьи «Особенности выщелачивания свинца из промпродуктов шламового производства промышленными комплексонами» изучено выщелачивание свинца из медеэлектролитного шлама в промышленных комплексонах, а именно растворами ОЭДФ.

Диаграмма распределения соединений свинца в аммиачных растворах в зависимости от значений рН при заданных значениях концентрации хлорида аммония и аммиака представлена на рисунке 4.3. Из диаграммы видно, что свинец не образует аммиачные комплексы, предположительно в растворе он находится в форме гидроксохлорида, однако имеют хлоридные и гидроксидные комплексы в определенных диапазонах рН.

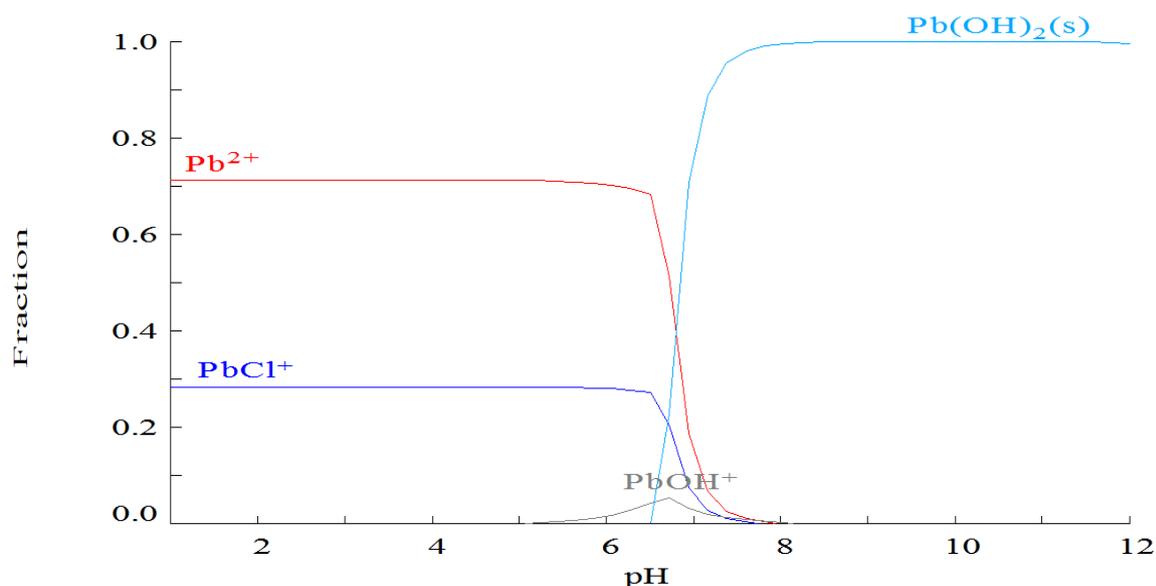


Рисунок 4.3 – Распределение комплексов свинца в зависимости от значений рН раствора

В вельц-возгонах содержится 6% свинца, основная часть из которого остается в кеке после выщелачивания, однако незначительное количество переходит в раствор.

Кек после аммиачного выщелачивания сначала анализировали на рентгенофлуоресцентном спектрометре, а затем растворяли в царской водке, далее анализировали концентрацию свинца атомно-абсорбционным методом.

Таблица 4.1 – Извлечение свинца при различных параметрах

№ опыта	Ж:Т	$C_{NH_4Cl}$ , Моль	$C_{NH_4OH}$ , Моль	Остаточное содержание Pb в кеке, г
1	20	2	2	0
2	20	2	3	0,4
3	20	2	4	0,4
4	20	3	2	0,5
5	20	3	3	0,15
6	20	3	4	0,1
7	20	4	2	0
8	20	4	3	0
9	20	4	4	0,25
10	15	2	2	0,5
11	15	2	3	0,35
12	15	2	4	0,4
13	15	3	2	0,1
14	15	3	3	0
15	15	3	4	0,45
16	15	4	2	0,4
17	15	4	3	0,4
18	15	4	4	0,2
19	10	2	2	0,2
20	10	2	3	0,5
21	10	2	4	0,6
22	10	3	2	0,1
23	10	3	3	0,45
24	10	3	4	0,48
25	10	4	2	0
26	10	4	3	0
27	10	4	4	0,45

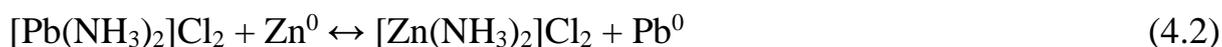
Наименьшая степень перехода свинца в раствор достигнута при наименьшем Ж:Т и концентрации хлорида аммония, а также при высокой концентрации свободного аммиака.

#### 4.2 Цементационная очистка полученных растворов от свинца

Опыты по цементации свинца проводили на цинковом порошке на реальных растворах после аммиачного выщелачивания цинка из вельц-возгонов. Среднее содержание цинка в растворах около 400 мг/дм<sup>3</sup>, свинца 20-30 мг/дм<sup>3</sup>. Варьируемые параметры: масса цинковой пыли, продолжительность цементации, концентрации аммиака.

В реакционный стакан наливали 100 см<sup>3</sup> раствора после аммиачного выщелачивания, скорость перемешивания 600 об/мин при нормальных условиях.

Реакция цементации свинца цинковой пылью.



На первом этапе проводили опыты при различной массе относительно требуемой по стехиометрии реакции (0,5;1;1,5;2), продолжительность цементации 60 минут. График зависимости представлен на рисунке 4.4. Извлечение свинца близко к 100 % при массе цинковой пыли 1,5 и 2 от необходимой согласно расчетному стехиометрическому количеству, оптимальным является избыток 1,5 раза.

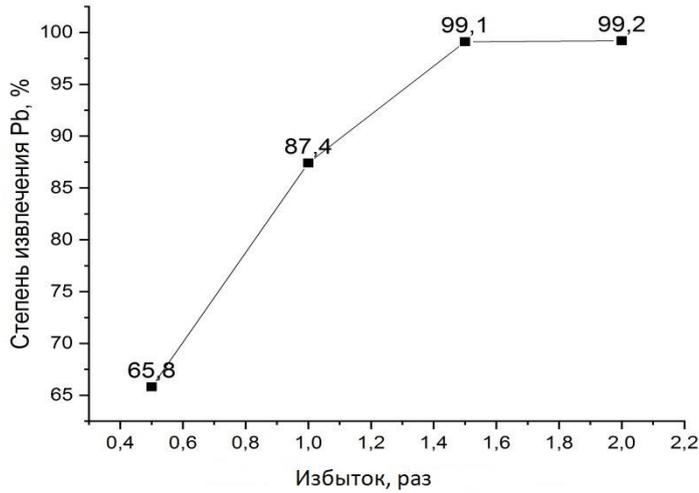


Рисунок 4.4 – Зависимость степени извлечения свинца от избытка цинковой пыли относительно стехиометрии

Следующая серия опытов проведена при различной продолжительности цементации 30, 60, 90, 120 минут, масса цинковой пыли с избытком в 1,5 раза от стехиометрической. Исходя из рисунка 4.5, можно отметить, что наибольшее извлечение свинца из раствора достигнуто после 60 минут цементации.

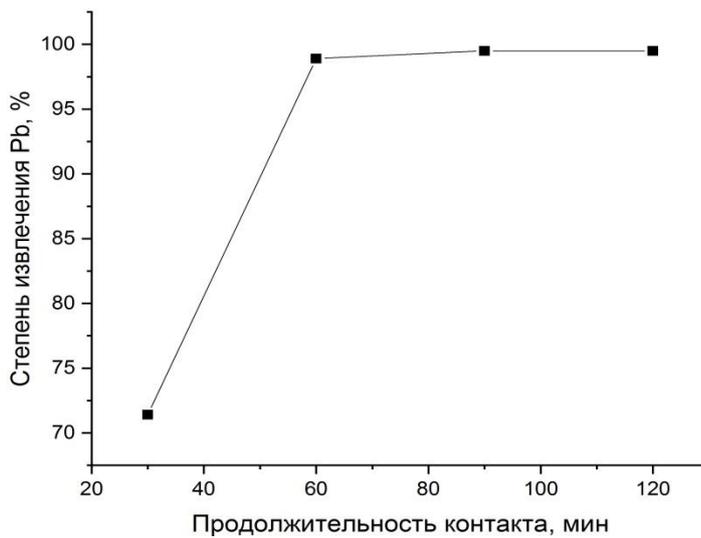


Рисунок 4.5 – Зависимость степени извлечения свинца от продолжительности

Также были проведены опыты по цементации при различной добавке свободного аммиака (1М, 2М, 3М, 4М), продолжительность 60 минут, масса цинковой пыли с избытком в 1,5 раза от стехиометрической. Согласно рисунку 4.6, можно отметить, что с увеличением концентрации аммиака, степень извлечения свинца из раствора снижается. Это может быть связано с тем, что с повышением концентрации аммиака свинец начинает образовывать наиболее прочные соединения.

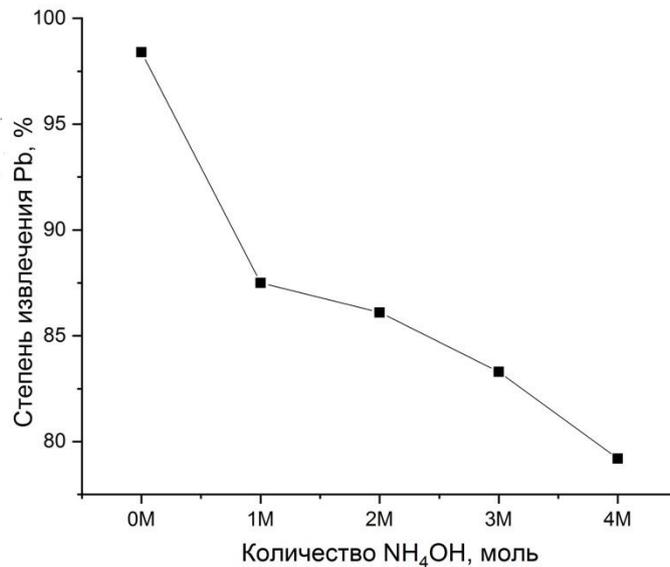


Рисунок 4.6 – Зависимость степени извлечения свинца от концентрации свободного NH<sub>4</sub>OH

Скорость процесса цементации при отсутствии побочных реакций выражается массой вытесняемого металла, осевшего на поверхности вытесняющего металла в единицу времени, или массой вытесняющего металла, переходящего в ионное состояние. Поскольку при токе  $I$  (А), протекающем от катодных участков к анодным, скорость (моль/с) процесса катодного восстановления ионов или анодного окисления металла выражается отношением  $I/zF$ , то именно эта величина и будет скоростью процесса цементации. С другой стороны, если цементацию ведут при постоянном объеме электролита  $V$  (м<sup>3</sup>), то уменьшение массы вытесняемого металла в единицу времени составит  $-VdC_2/dt$

(где  $C_2$  — концентрация ионов вытесняемого металла) и основное уравнение процесса цементации запишется так:

$$-dC_2/d\tau = I/zFV = KI, \quad (4.3)$$

$$\text{где } K = 1/zFV \quad (4.4)$$

Заменим в этом уравнении ток  $I$  плотностью тока  $i = I/S$  (где  $S$  - поверхность,  $m^2$ ), тогда

$$-dC_2/d\tau = KiS \quad (4.5)$$

Это уравнение справедливо во всех случаях, когда отсутствуют побочные реакции [74].

В более общем виде уравнение скорости можно записать так:

$$-VdC_2/d\tau = VdC_1/d\tau = iS/zF, \quad (4.6)$$

где  $C_1$  – концентрация вытесняющего металла.

Для решения уравнения необходимо все величины, которые могут изменяться со временем, выразить через функции, связывающие изменение этих величин с изменением концентрации ионов вытесняемого металла. В связи с разнообразием контролирующих стадий процесса и их возможной сменой в ходе цементации описание всех случаев кинетики цементации единым уравнением не представляется возможным. Поэтому рассмотрим наиболее важные уравнения скорости цементации для главного периода, отвечающие той или иной контролирующей стадии. В процессе цементации коэффициент активности, как правило, изменяется незначительно. Поэтому в этом разделе активности заменены концентрациями.

Предположим, что скорость контролируется процессом восстановления ионов вытесняемого металла, протекающим на предельном токе диффузии. Осаждение идет на внешней поверхности катодных участков. Анодная поверхность все время остается постоянной за счет большого избытка цинкового порошка.

Подставим в основное уравнение кинетики выражение для предельного тока диффузии:

$$-VdC_2/d\tau = (DS/\delta V)C_2 \quad (4.7)$$

Если толщина  $\delta$  диффузионного слоя не изменяется, т. е. процесс идет при постоянных гидродинамических условиях, то в правой части уравнения все величины в скобках постоянны и в таком случае уравнение примет вид:

$$-dC_2/d\tau = KC_2 \quad (4.8)$$

Интегрирование уравнения приводит к выражению:

$$\ln C_2 = -K\tau + \text{const} \quad (4.9)$$

При  $\tau = 0$  концентрация ионов вытесняемого металла равна начальной их концентрации  $C_2^0$  откуда:

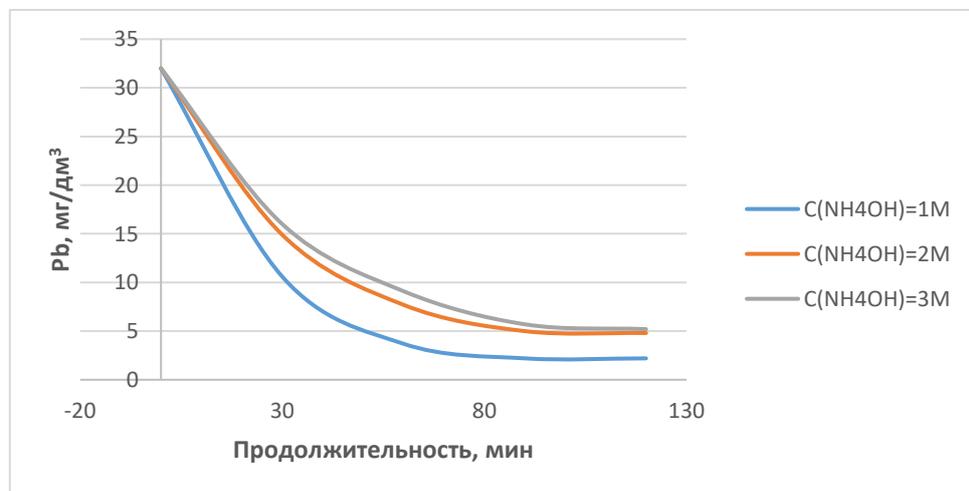
$$\text{const} = \ln C_2^0 \quad (4.10)$$

Окончательное уравнение примет вид:

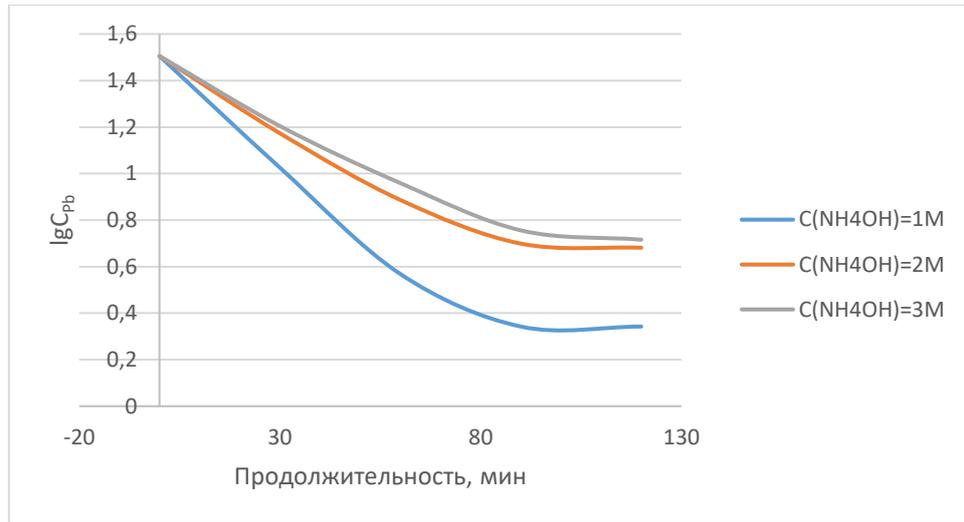
$$\ln C_2 = \ln C_2^0 - K\tau \quad (4.11)$$

При условии, что данное уравнение оправдывается в условиях неопределенного гидродинамического режима, то зависимость логарифма остаточной концентрации свинца от продолжительности цементации становится линейной.

На рисунке 4.7. а и б представлены зависимости остаточной концентрации свинца в электролите в процессе цементации от его продолжительности. Видно, что линейный участок на рисунке 4.7 б наблюдается в начальный период, до продолжительности процесса 60 мин. Следовательно, можно утверждать, что на первой стадии цементационный процесс контролируется скоростью диффузии.



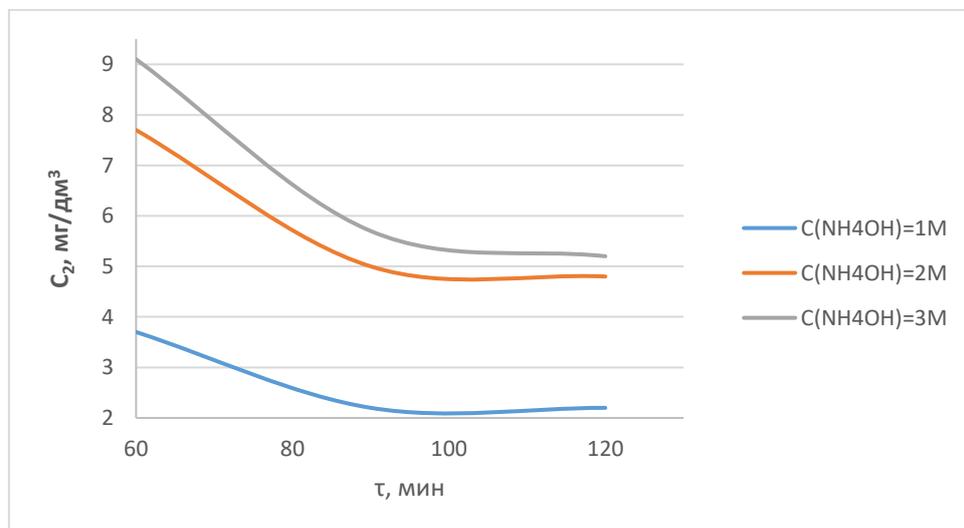
а)



б)

Рисунок 4.7 – Зависимости остаточной концентрации свинца в электролите от продолжительности

Второй период цементации (от 60 до 120 мин процесса) протекает с явным уменьшением скорости процесса. Можно предположить изменение контролирующей стадии. Наиболее вероятным является предположение, что восстановление ионов вытесняемого металла происходит на наружной поверхности, а скорость процесса определяется диффузией ионов вытесняющего металла через поры цементного осадка. Тогда этот отрезок кривой становится линейным в координатах Дроздова [74].



а)

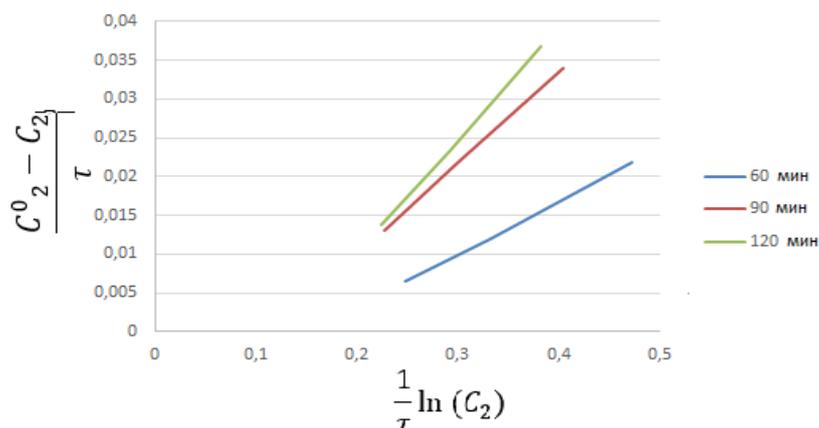


Рисунок 4.8 – Графическое определение лимитирующей стадии на втором этапе цементации (участок от 60 до 120 мин)

Линеаризация зависимости в полулогарифмических координатах свидетельствует о внутридиффузионном характере торможения на втором этапе цементации.

### 4.3 Выводы

1. Оптимальные параметры цементации: расход цинковой пыли 1,5 раза от стехиометрической массы, продолжительность 60 минут, концентрация свободного аммиака 1М.

2. Методом подбора кинетического уравнения установлено, что на первой стадии цементационный процесс контролируется скоростью диффузии, во втором периоде восстановление ионов вытесняемого металла происходит на наружной поверхности цинкового порошка, а скорость процесса определяется диффузией ионов вытесняющего металла через поры цементного осадка, что соответствует внутридиффузионному характеру торможения на втором этапе цементации.

## 5. ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ ЦИНКА ИЗ СИСТЕМЫ $Zn(II)-NH_4Cl-NH_3-H_2O$

Заключительной стадией переработки цинка по гидрометаллургической технологии является электроэкстракция. Наиболее изученным и широко распространенным в производстве цинка способом является осаждение его в металлическом виде из сульфатных растворов с получением компактного металла. Процесс изучен и широко применяется как в России, так и за рубежом.

Для осаждения цинка широко применяются и растворы комплексообразователей, такие как: йодидные, цианидные, аммиакатные, пирофосфатные, фторборатные, цинкатные и другие в качестве электролитов для получения порошкообразного и компактного металла.

Авторами [74] изучен процесс электроэкстракции цинка из щелочных цинкатных растворов. После цементации свинца щелочной богатый ( $50 \text{ г/дм}^3$ ) и очищенный от примесей (менее  $5 \text{ мг/дм}^3$  Fe, Cd, Hg и менее  $10 \text{ мг/дм}^3$  Pb) раствор цинката натрия направляется на электролиз для получения катодного цинка и регенерации гидроксида натрия согласно общей реакции:



На электродах протекают следующие реакции:

Катодный процесс:



Анодный процесс:



Особенности электролиза щелочных цинкатных растворов:

- 1 Получение цинкового порошка вместо компактного металла;
- 2 Полная автоматизация извлечения цинкового порошка;
- 3 Выход по току не зависит от присутствия примесей в растворе, кроме хлоридов;

4 Выход по току уменьшается с убыванием конечной концентрации цинка в электролите ниже 20 г/дм<sup>3</sup>;

5 С повышением температуры выход по току увеличивается и уменьшается с ростом плотности тока.

В промышленных условиях при плотности тока 1000 А/м<sup>2</sup>, напряжении 4 В и обеднении электролита по цинку до 25–30 г/дм<sup>3</sup> выход по току составляет 90–95 %.

Известны способы электролитического осаждения цинка из растворов аммиачных солей таких как: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl.

Реакция, протекающая в электролитической ячейке при электроэкстракции цинка из аммиачно-карбонатного электролита [75].



Это уравнение показывает, что цинк-аммониевый комплекс ионизирован, поэтому при прохождении двух электронов через электролит получается:

На катоде:



На аноде протекает следующая реакция:



Общая реакция в ванне электроосаждения:



В качестве материалов для изготовления анодов изучали свинец или сталь, наиболее приемлемым материалом оказалась сталь. Катоды изготавливали из цинка и алюминия, однако наиболее качественная сдирка достигнута на алюминиевом катоде. Оптимальную плотность тока поддерживали на уровне 300 А/м<sup>2</sup>, при этом средний выход по току составил 87,7 %.

Известны также способы электроэкстракции цинка из аммиачно-сульфатных растворов [76].

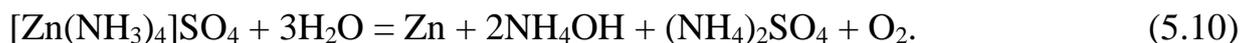
На аноде происходит выделение кислорода по реакции:



На катоде происходит осаждение металлического цинка по реакции:



Общая реакция в ванне электроосаждения:



В качестве материалов для анодов использовали нержавеющую сталь, хром и свинец, наиболее стойким в данных условиях были свинцовые аноды. Катод изготавливали из цинка и алюминия, оба материала были подходящими, однако сдирка цинка с алюминиевых катодов осуществлялась наиболее легко.

В данной работе процесс электровосстановления цинка планируется осуществлять из аммиачно-хлоридных растворов, в первую очередь было необходимо изучить влияние аммиакат-ионов, присутствующих в электролите, на показатели процесса.

Преимуществом аммиачно-хлоридной системы является то, что в хлоридной системе аммиак используется в качестве деполяризатора анодного процесса и позволяет сократить расход электроэнергии по сравнению с электролизом в карбонатных и сульфатных растворах. Выделяющийся в около анодном пространстве азот не оказывает столь негативного влияния на окружающую среду [36].

Из литературных источников известны исследования электроосаждения металлического цинка из аммиачных растворов.

Так, например, завершающей стадией технологии EZINEX является электроэкстракция цинка на титановом катоде, которая происходит по реакции:



На графитовом аноде первоначально протекает электрохимическая реакция:



Затем следует быстroteкущая химическая реакция:



Общая реакция на аноде:



Аммиак, высвобождающийся на катоде, реагирует с присутствующей водой с образованием гидроксида аммония, половины которого достаточно для реакции

с соляной кислотой, образовавшейся на аноде, для регенерации хлорида аммония. Это вместе с избытком аммиака обеспечивает регенерацию электролита.

Поскольку  $\text{NH}_3$  является нейтральной молекулой, она не влияет на ионный заряд комплексного иона и в этом случае принимает заряд положительного иона или иона цинка. В результате на каждый электрон, прошедший через раствор, выделяются два эквивалента  $\text{NH}_3$  и один атом цинка.

Необходимо поддерживать рН электролита в пределах 6–7 путем добавления свободного аммиака, с целью предотвращения образования хлорамина и газообразного хлора.

Графитовые аноды не корродируют из-за отсутствия выделения кислорода, поэтому очистка, необходимая для анодов из сплавов свинца с серебром, не требуется. Выделяющийся азот не образует кислотных аэрозолей в атмосфере электролизного отделения. Различие потенциалов разряда ионов цинка и водорода в почти нейтральной среде является достаточно большим, чтобы исключить выделение водорода, и присутствие примесей, снижающих перенапряжение его выделения, даже таких, как Sb и Ge, не является таким критичным, как при электролизе в кислых сульфатных растворах. Эти примеси разряжаются вместе с цинком и всего лишь ухудшают качество катодного металла, не увеличивая выделения водорода.

На катоде параллельно с цинком выделяется водород, поэтому выход по току составляет 94–98 %, однако по сравнению с электролизом кислых сульфатных растворов напряжение на ванне и расход электроэнергии значительно выше.

Также присутствует проблема содержания галогенидов, которые негативно сказываются на процессах электроэкстракции цинка из сульфатных, аммиачно-сульфатных и аммиачно-карбонатных растворов.

Известны способы предварительной обработки материалов с помощью прокаливания, отмывки содой или щелочью [77], чтобы удалить или уменьшить содержание примесей, особенно галогенидов, которые отрицательно влияют на процесс электрохимического извлечения в кислых сульфатных растворах, а также

в аммиачно-сульфатных и аммиачно-карбонатных. Однако в любом случае некоторое количество галогенидов остается в растворе.

Присутствие ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$  в электролитах приводит к разрушению катодных матриц во время электролиза, которое более подробно изучено авторами [78].

В то время как, при получении цинка из аммиачно-хлоридного электролита ионы  $\text{Cl}^-$  непосредственно участвуют в процессе образования электролита, это позволяет перерабатывать пыли с различным содержанием хлора.

В этой связи были проведены исследования по электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных электролитов – выявлению принципиальной возможности осуществления подобного процесса.

### **5.1 Исследование процесса электроэкстракции цинка потенциодинамическим методом**

Целью экспериментов является исследование анодного и катодного процессов методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Изучение анодного и катодного процессов при электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов проводили методом снятия поляризационных кривых на электрохимической станции Zive SP2 с установкой вращающегося диска Вольта EM-04.

Для проведения опытов использовали модельные аммиачно-хлоридные растворы. Состав раствора выбирали на основании изучения литературных данных и данных, полученных при выщелачивании цинковых возгонов.

В дистиллированной воде растворяли  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (марка ч.д.а.), затем добавляли  $\text{ZnO}$  (х.ч.) и после для полного растворения  $\text{ZnO}$  добавляли необходимое количество раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Все опыты проводили в стандартной электрохимической трехэлектродной ячейке, скорость вращения электрода 1000 об/мин. Схема установки представлена на рисунке 5.1.

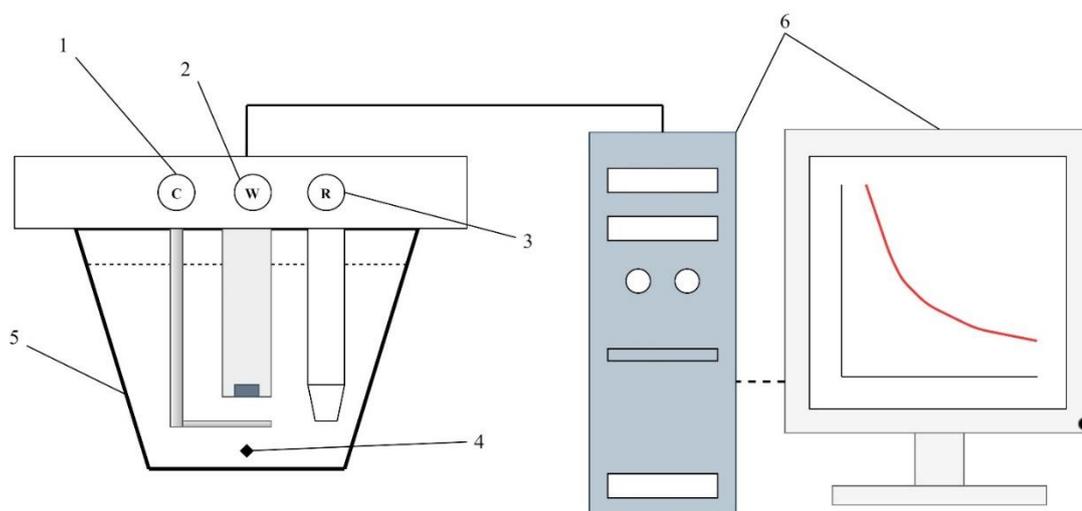


Рисунок 5.1 – Схема лабораторной установки: 1 – вспомогательный электрод, 2 – рабочий электрод, 3 – электрод сравнения, 4 – модельный, аммиачно-хлоридный раствор, 5 – трёхэлектродная электрохимическая ячейка, 6 – персональный компьютер

В рабочую электрохимическую ячейку объёмом 25 см<sup>3</sup> заливали приготовленный модельный раствор. Рабочий электрод закрепляли на вращающуюся ось, вспомогательный на стационарный крепёж, также в электрохимическую ячейку погружали хлорсеребряный электрод сравнения. Затем задавали установленные параметры скорости развертки потенциала, диапазоны потенциалов и токов. Для уменьшения влияния погрешности на точность эксперимента каждый опыт проводился 3-5 раз, полученные результаты усреднялись. При запуске происходила регистрация вольтамперной кривой. По результатам полученных данных строились потенциодинамические кривые. Перед каждым опытом рабочий электрод тщательно зачищали и полировали.

За начало опытов принимали момент включения вращения вала с образцом, помещённым в раствор. По ходу опыта контролировали скорость вращения образца.

## 5.2 Влияние присутствия ионов $\text{Cl}^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Zn}^{2+}$ в растворе

Проведена серия опытов с целью установления влияния ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  в системе электроэкстракции цинка. Измерение проводили на установке, описанной ранее. В качестве электродов были выбраны титан и графит. В качестве стандартного фонового раствора был приготовлен 1 М раствор сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Далее на основе фонового раствора были подготовлены растворы сульфата аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) концентрация 3М, хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ) – 1М, хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) – 3М, раствор, содержащий ионы цинка  $\text{Zn}$  – 50 г/дм<sup>3</sup>.

В электрохимическую ячейку заливали раствор сульфата натрия ( $V = 25 \text{ см}^3$ ), подключали электроды, включали регистрацию вольтамперограмм при скорости сканирования 10 мВ/с. В данном эксперименте потенциал регистрировали от -3 до 2,5 В, все измерения регистрируют относительно стандартного хлорсеребряного электрода. На каждом этапе в систему вводили поочередно ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Полученные вольтамперограммы представлены на рисунке 5.2.

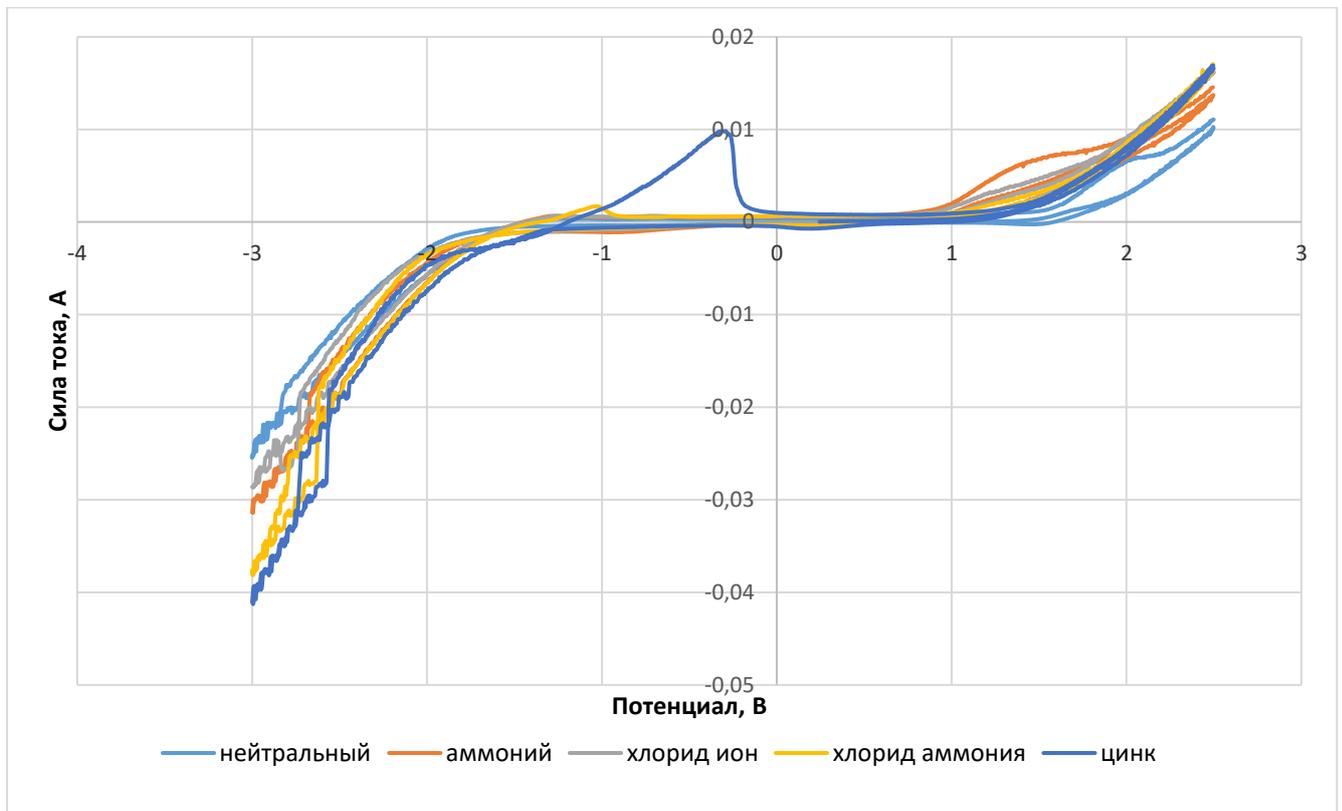


Рисунок 5.2 – Циклические вольтамперограммы при введении ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  в электрохимическую систему

Прямая от -1 В до 0 обычно объясняется отсутствием выделением водорода на электроде во время катодной поляризации, а другая прямая выше от 0 до +1 В связана с выделением кислорода во время анодной поляризации, о чем свидетельствует тот факт, что что пузырьки газа сильно выделялись с поверхности электрода. Во время анодной развертки наблюдался анодный пик при добавлении в раствор сульфата аммония при 1,23 В, который, по-видимому, был вызван окислением ионов аммония до газообразного азота в соответствии с уравнением (5.15).



При введении в систему иона  $\text{Cl}^-$  анодный пик пропадает, что может быть связано с тем, что свободный ион аммония взаимодействует с адсорбированным на аноде активным атомарным хлором, при этом преобразуясь в газообразный азот по реакции 5.14. Это подтверждает отсутствие выделения газообразного хлора. При введении в систему ионов  $\text{Zn}$ , видно пик в катодной плоскости, который соответствует потенциалу выделения  $\text{Zn}$ .

### 5.3 Изучение катодного восстановления цинка

Используемый в качестве катода, являющимся рабочим электродом (РЭ), материал должен также быть стойким в аммиачно-хлоридных растворах и обеспечивать свободную сдирку осаждаемого цинка. Поэтому в качестве электрода была выбрана шлифованная поверхность дискового электрода из титана (рисунок 5.3). Вспомогательный электрод (ВЭ) – графитовый, электрод сравнения (ЭС) – хлорсеребряный. Площадь рабочей поверхности составляла 0,5024 см<sup>2</sup>.



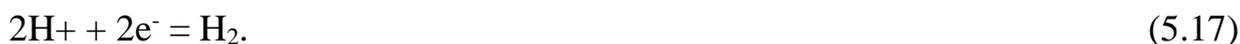
Рисунок 5.3 – Титановый катод в изолирующей оболочке

При электрохимических исследованиях возникает проблема разделения электрохимических процессов, которые протекают на рабочем электроде. При повышении значений потенциала рабочего электрода на катоде параллельно с восстановлением цинка протекает процесс восстановления водорода, т.е. образование газовых пузырей на рабочей поверхности электрода. Влияние данного фактора можно частично устранить при помощи перемешивания.

Осаждение цинка на катоде происходит по реакции:



Побочная реакция выделения водорода на катоде:



#### *Влияние концентрации цинка на катодный процесс*

Электрохимический потенциал цинка равен  $-0,763 \text{ В}$ , а водорода  $0 \text{ В}$ , т. е.  $E_{\text{H}_2} > E_{\text{Zn}}$ . Основываясь на ряду напряжений, на катоде должен идти процесс выделения водорода. Но в практических условиях электролиза на катоде осаждается преимущественно цинк. Объясняется это высоким перенапряжением разряда ионов водорода, благодаря которому его потенциал в определенных условиях становится отрицательнее потенциала цинка. Степень перенапряжения водорода зависит от материала катода, плотности тока, состояния катодной поверхности, температуры, концентрации ионов водорода и других ионов в электролите, а также в присутствии

в растворе коллоидов. Зависимость строили в координатах потенциал (-Е) от плотности тока (-J).

Кривые регистрировали при скорости развертки потенциала 5 мВ/с, при комнатной температуре. В опытах варьировали концентрацию ионов цинка от 0,07 до 0,7 М. В диапазоне потенциалов от 0,5 до 1,5 В. Все измерения повторены по пять раз, усредненные значения их приведены на рисунке 5.4.

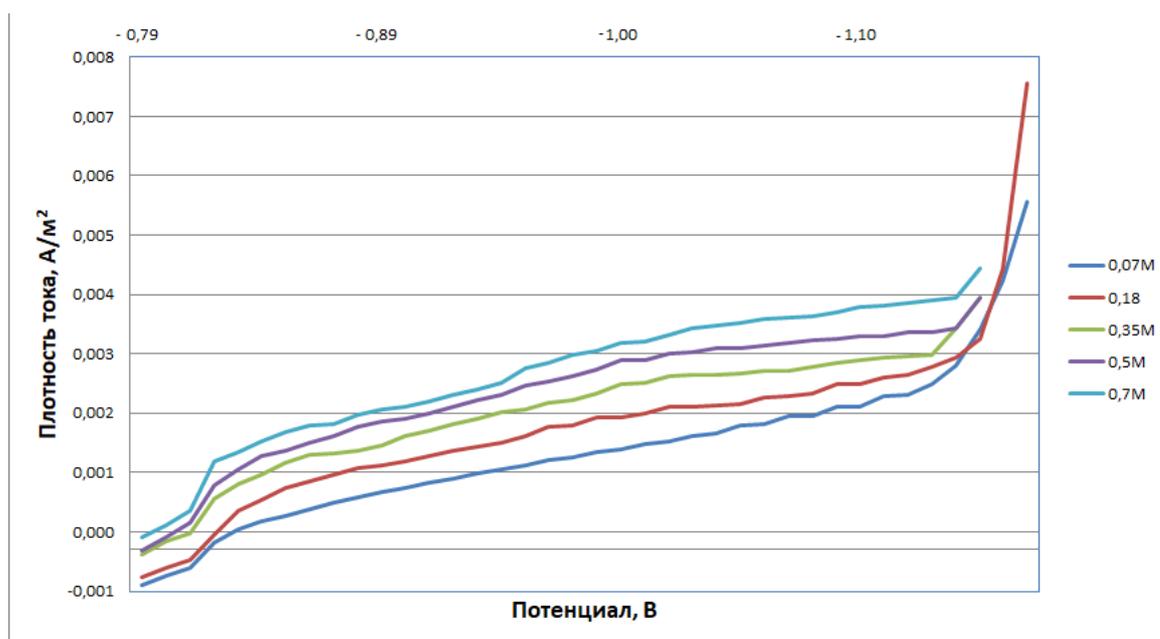


Рисунок 5.4 – Влияние концентрации цинка на катодный процесс. Концентрация цинка 0,07-0,7М

Изменение угла наклона кривой наблюдается при потенциале -0,93 В, что, согласно теоретическим данным, соответствует потенциалу восстановления цинка из комплексного соединения. При увеличении плотности тока наблюдается смещение потенциала выделения водорода до -1,23 В в более отрицательную область.

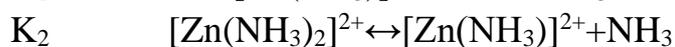
Видно, что процесс восстановления цинка реализуется с наименьшим предельным током и при менее электроотрицательном потенциале при концентрации ионов цинка 0,7 М. При уменьшении концентрации ионов цинка последовательно возрастает предельная плотность катодного тока и потенциал начала восстановления цинка смещается в электроотрицательную область. Также

визуально при уменьшении концентрации цинка в растворе на катоде начинают формироваться порошкообразные осадки, что свидетельствует о концентрационной природе поляризации процесса.

В электролите цинк находится в форме комплексного соединения, учитывая это, проведен расчёт смещения потенциала восстановления цинка с учетом комплексообразования.

$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1$$



$$K_1 \cdot K_2 = K_{\text{общ}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2 / [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = K_{\text{общ}} \cdot [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} / [\text{NH}_3]^2$$

$$E^0_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}/\text{Zn}} = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + RT/nF \lg[\text{Zn}^{2+}]$$

$$E^0_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + 0,059/2 \lg[\text{Zn}^{2+}] = -0,938 \text{ В}$$

Что совпадает с потенциалом, который был получен в результате потенциодинамических опытов.

#### 5.4 Изучение анодного процесса при электроэкстракции цинка

Аноды должны обладать высокой химической стойкостью в аммиачно-хлоридных растворах. В процессе электроэкстракции аноды не должны разрушаться и тем самым загрязнять раствор и осаждающийся на катоде цинк. В качестве анода, являющимся рабочим электродом (РЭ), рассматривали шлифованную поверхность дискового электрода из стеклографита (рисунок 5.5). Вспомогательный электрод (ВЭ) – титан, электрод сравнения (ЭС) – хлорсеребряный. Площадь рабочей поверхности составляла 0,2823 см<sup>2</sup>.



Рисунок 5.5 – Стеклографитовый анод в изолирующей оболочке

На аноде наблюдается выделение газа, предположительно, азота т. к. концентрация хлорида в растворе, по результатам анализа, остается постоянной. Следовательно, электрохимическая реакция:



не реализуется.

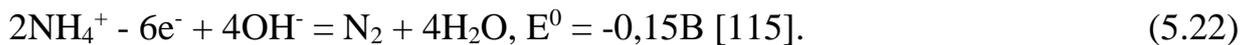
#### *Механизм образования хлоридов на аноде*

По классической теории выделение хлора проходит в три стадии. На первой стадии происходит разряд и выделение атомарного хлора, адсорбированного на поверхности анода (уравнение 5.19), на второй процесс – рекомбинации и электрохимической десорбции (уравнение 5.20), на третьей стадии происходит обратимая реакция выделения молекулярного хлора (уравнение 5.21). При этом лимитирующей стадией является вторая [80].



Образование хлоридов происходит в интервале от 1 до 1,6 В, в около анодном пространстве протекают реакция окисления и восстановления. Протекание реакций возможно при условии  $E_{\text{ox}} \geq E_{\text{red}}$ .

Реакция окисления:



Азот в ионе аммония в низшей степени окисления – восстановитель.

Окислителем в этой системе оказывается атомарный активный хлор.

Реакция восстановления:



Значительное превышение потенциала окислителя над потенциалом восстановителя свидетельствует о термодинамической вероятности этих реакций.

При потенциале, превышающем 1,6 В начинает выделяться кислород, что может приводить к образованию нежелательных продуктов окисления, таких как  $\text{HOCl}$  или  $\text{OCl}^-$ .

Следует предположить, что ионы хлорида также присутствуют в прямом контакте с поверхностью графита при потенциалах ниже 1,6 В. Согласно литературным данным, присутствие хлорида могло повлиять на прямое окисление аммиака двумя способами: (1) привести к косвенному окислению аммиака, что увеличивает удаление аммиака и происходит образование нитратов с риском образования хлорированных побочных продуктов, или (2) адсорбция ионов хлора могла заблокировать активные центры для прямого окисления аммиака, что привело к сокращению удаления аммиака и образование нитратов. Результаты показывают, что ни один из этих двух сценариев не имел места при потенциалах анода ниже 1,6 В.

#### *Влияние концентрации ионов аммиака на анодный процесс*

Кривые снимали при скорости 5 мВ/с, измерения проводили по 5 раз для каждого значения суммарной концентрации аммония. Усредненные значения зависимости различных суммарных концентрациях аммония в растворе 4М, 6М, 8М представлены на рисунке 5.6.

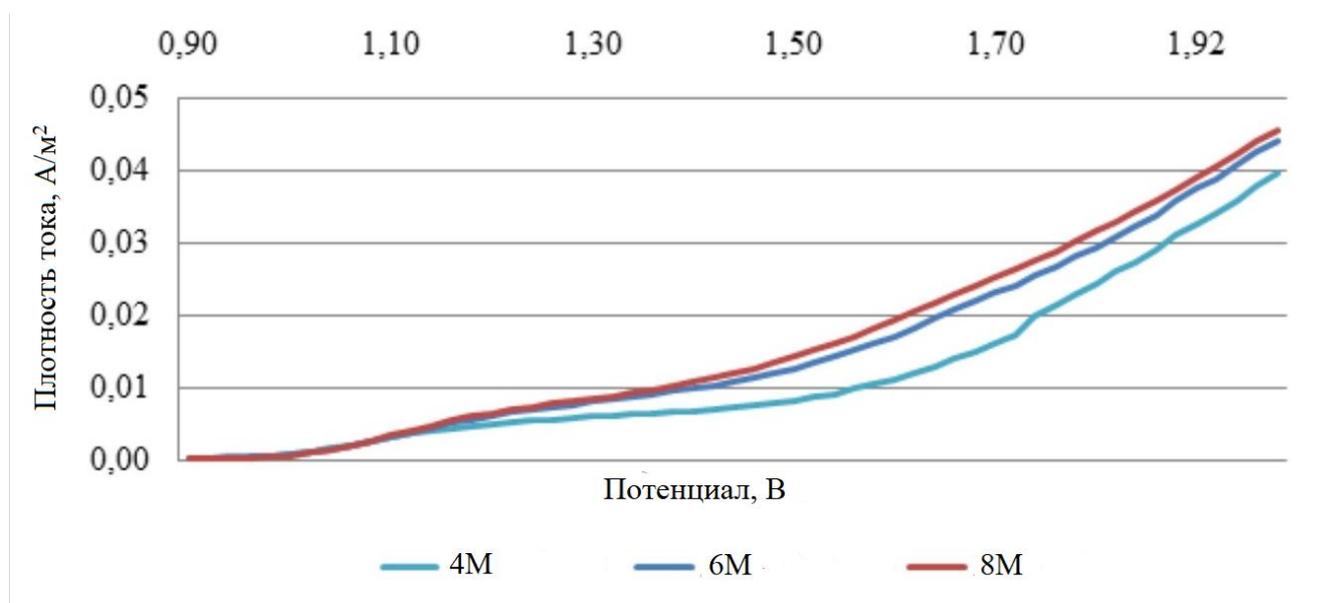


Рисунок 5.6 – Зависимость влияния концентрации ионов аммония на анодный процесс

Полученные данные подтверждают, что окисление хлоридов начинается в районе 1 В и заканчивается примерно около 1,6 В. С увеличением концентрации аммония в электролите незначительно повышается плотность тока, что связано с увеличением скорости реакции регенерации электролита (реакция 5.14). При этом снижается вероятность выделения газообразного хлора.

#### *Влияние концентрации хлорид-ионов на анодный процесс*

Согласно полученным данным, образование атомарного хлора происходит в диапазоне от 1 до 1,6 В, что подтверждает теоретические данные. Изображение зависимости потенциала от плотности тока при различной концентрации хлорид-ионов представлено на рисунке 5.7. При этом стоит предположить, что незначительное влияние концентраций аммиака и хлора связано с тем, что в растворе присутствует их достаточное количество для протекания реакций и регенерации электролита.

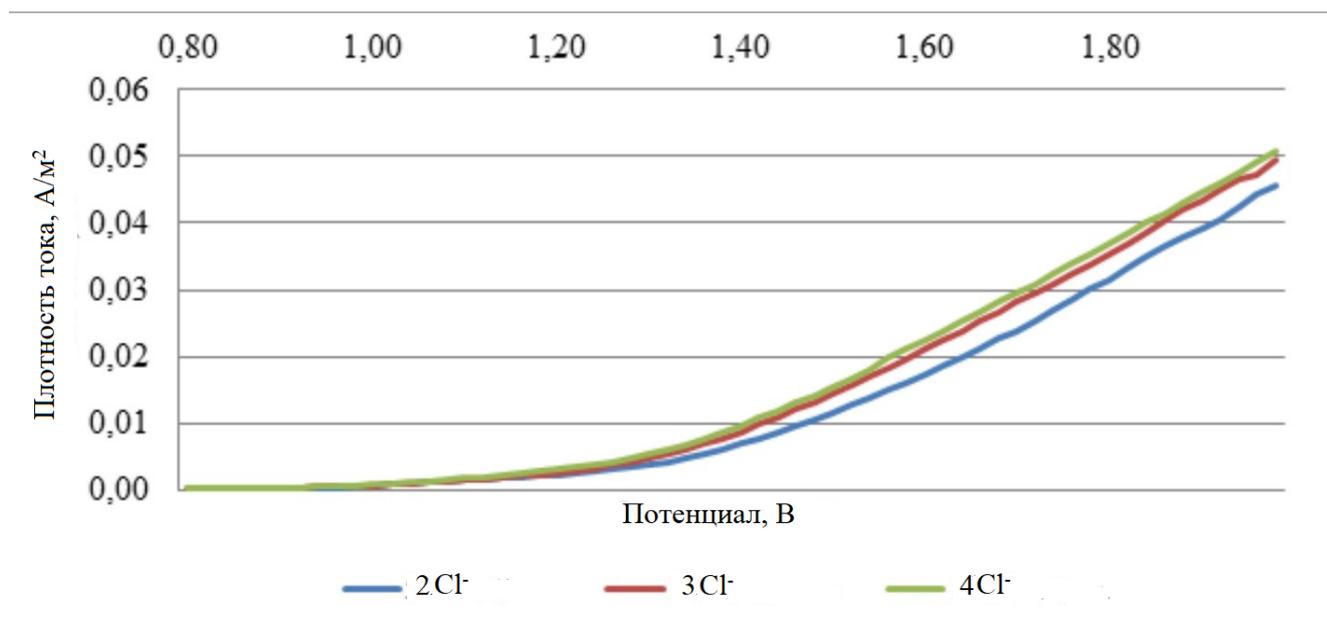


Рисунок 5.7 – Зависимость влияния концентрации хлорид-ионов на анодный процесс

### 5.5 Выбор материала для электродов

Важную роль в процессе электроэкстракции играет подбор материалов для изготовления анодов и катодов. Для электролиза цинка из аммиачно-хлоридных растворов была собрана лабораторная установка (рисунок 5.8).

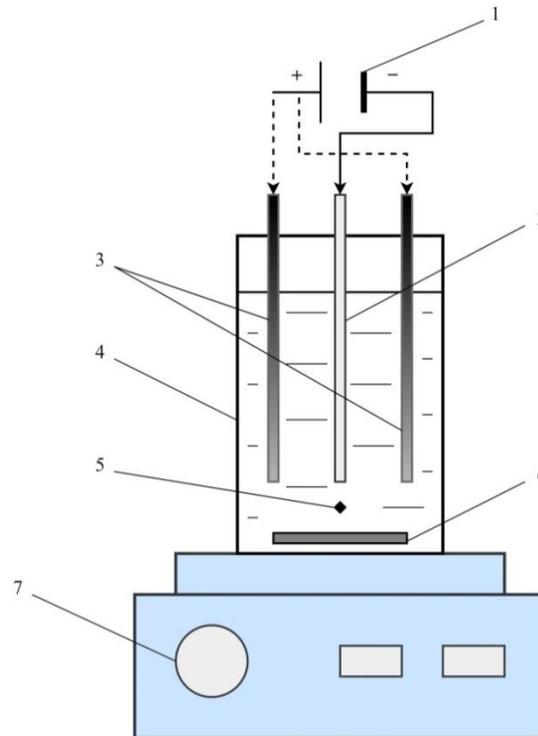


Рисунок 5.8– Установка для электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов: 1 – источник тока; 2 – катод; 3 – аноды, 4 – корпус электрохимической ячейки, 5 – аммиачно-хлоридный раствор; 6 – магнитная мешалка, 7 – регулятор скорости мешалки.

Источник питания позволяет регулировать параметры опытов. Магнитная мешалка способствует обновлению концентрации цинка в прикатодном слое. Для экспериментов использовали стеклянную ёмкость цилиндрической формы объёмом 250 см<sup>3</sup>.

Материалы для изготовления электродов подбирали исходя из следующих требований:

1 аноды должны обладать высокой химической стойкостью в аммиачно-хлоридных растворах. В процессе электроэкстракции аноды не должны разрушаться и тем самым загрязнять раствор и осаждающийся на катоде цинк.

2 используемый материал для катодов должен также быть стойким в аммиачно-хлоридных растворах и обеспечивать свободную сдирку осаждаемого цинка.

В опытах использовались три типа анодов:

1 Свинцовые;

- 2 Свинцово-серебряные;
- 3 Графитовые.

Все аноды имели одинаковые размеры. В качестве материала для первых анодов использовался свинцовые гранулы марки ХЧ. Свинец в гранулах расплавляли в индукционной печи, а затем разливали в разогретую и смазанную СаО изложницу для получения ровных рабочих поверхностей. Из полученной свинцовой пластины вырезали аноды заданного размера.

Для получения анодов из свинцово-серебряного сплава в индукционной печи расплавляли свинцовые гранулы марки ХЧ с добавлением 1 % по массе серебра марки ХЧ. Серебро необходимо для увеличения стойкости анодов. Полученный сплав разливали в изложницу и после охлаждения вырезали аноды из полученной пластины. Последние аноды были выпилены из цельного куска промышленного графита под размер катода. Изображения анодов показаны на рисунке 5.9.



Рисунок 5.9 – Изображение анодов: 1 – чертёж анода, 2 – свинцовые аноды, 3 – свинцово-серебряные аноды, 4 – графитовые аноды

Для проведения опытов использовали 2 анода и 1 катод.

В качестве материалов для изготовления катодов использовали алюминий, титан и нержавеющую сталь. Изображения катодов представлены на рисунке 5.10.

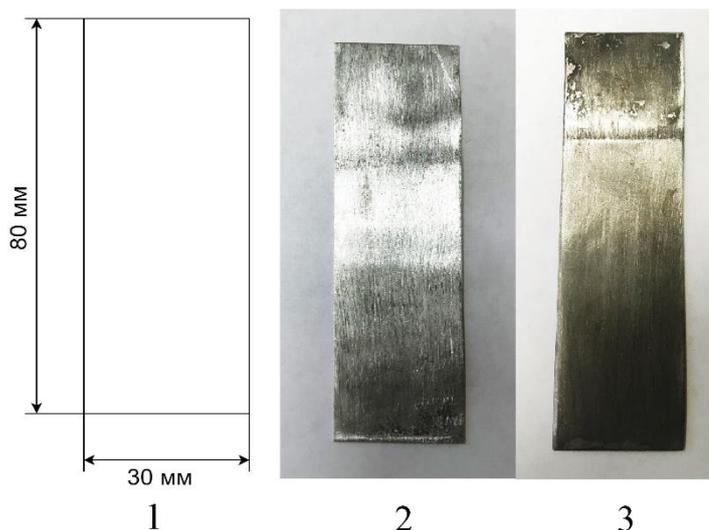


Рисунок 5.10 – Катоды: 1 – чертёж, 2 – алюминиевый катод, 3 – титановый катод

Опыты проводили на усредненном растворе после выщелачивания вельц-возгонов пылей ЭДП, предварительно очищенном от примесей цементацией на цинковом порошке. Состав полученного электролита определяли титриметрическим и атомно-абсорбционным методами, содержание цинка составляло 40-50 г/дм<sup>3</sup>, концентрации аммиака и хлорида аммония поддерживались на уровне 3-4 М.

Перед началом опытов электроды взвешивали, катод тщательно зачищали и протирали спиртом. Полученный электролит заливали в рабочую ёмкость с мешалкой. Электроды закрепляли на специальной крышке и подключали к источнику тока. Межэлектродное расстояние – 10 мм.

Включали подачу тока на электроды, запускали магнитную мешалку и выставляли необходимые параметры процесса электроэкстракции. Этот момент принимали за начало опыта.

В ходе процесса контролировали время, силу тока и напряжение.

Параметры электролиза выбирали на основе литературных данных и пробных опытов. Плотность тока является основным параметром процесса электролиза, расчет проводили исходя из размеров рабочей площади катода. Эксперименты проводились при различных плотностях тока. При более высокой плотности тока катодный осадок получается порошкообразным, пониженные

плотности тока способствуют образованию плотного катодного осадка. Практика показала, что продолжительности опытов 60–90 мин достаточно для формирования катодного осадка. Концентрация цинка составляла 40–50 г/дм<sup>3</sup>.

Также контролировали содержание цинка – каждые 15 мин отбирали пробы и проводили анализ на цинк титриметрическим методом. Изменение концентрации цинка в растворе для опытов 1–7 показаны на рисунке 5.11.

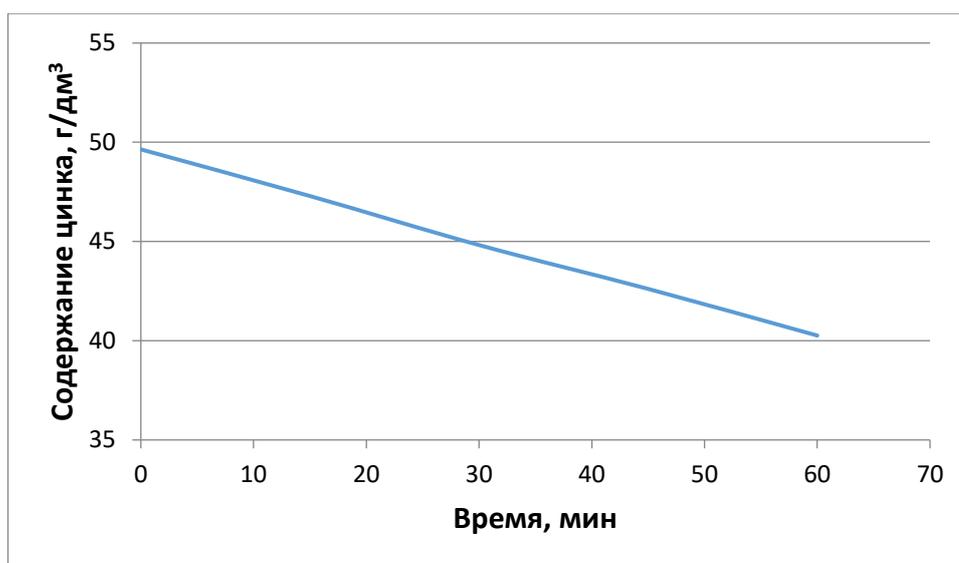


Рисунок 5.11 – Изменение содержание цинка в растворе в процессе электролиза

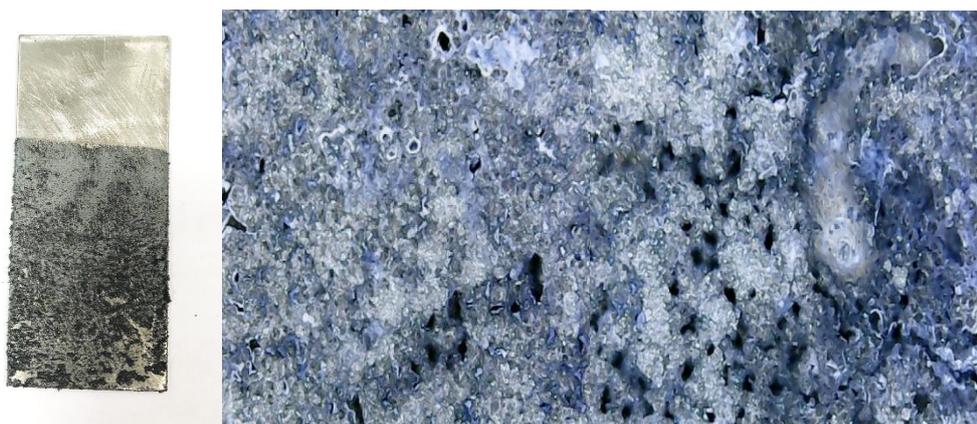
После опытов катод сушили, затем взвешивали, катодный осадок фотографировали под микроскопом при увеличении в 100 раз. По практически полученным данным рассчитывали выход по току. Состав катодного осадка анализировали на рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-7000 (РФА). Условия проведения опытов представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Условия проведения опытов

№ опыта	Условия опытов					
	Сила тока, А	Напряжение, В	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	Время, мин	Материал катода	Материал анода
1	0,9	2,94	250	60	Al	Pb
2	0,9	2,98	250	60	Ti	Pb+Ag
3	0,9	2,78	250	60	Ti	Графит
4	0,9	2,84	250	60	Нержавеющая сталь	Графит
5	1,08	3,27	300	90	Ti	Графит
6	0,9	2,78	250	90	Ti	Графит
7	0,72	2,22	200	90	Ti	Графит
8	1,08	3,38	300	90	Нержавеющая сталь	Графит
9	0,9	2,78	250	90	Нержавеющая сталь	Графит
10	0,72	2,27	200	90	Нержавеющая сталь	Графит

В опытах 1, 2 в качестве материалов для анодов использовали свинец и сплав свинца с серебром. Цинк на катодах получился неравномерной зернистой структуры, загрязненный свинцом, изображения и микроструктура катодных осадков представлены на рисунках 5.12-5.13. Это связано с растворением свинец содержащих анодов, загрязнение цинкового электролита и осаждением свинца на катоде. Содержание свинца в катодных осадках составляло 2-3 %.

Также стоит отметить, что в качестве материала для катода был опробован алюминий, сдирка цинкового осадка была осложнена в результате срастания цинка и алюминия. При этом сдирка цинкового осадка с титанового катода происходит легко.

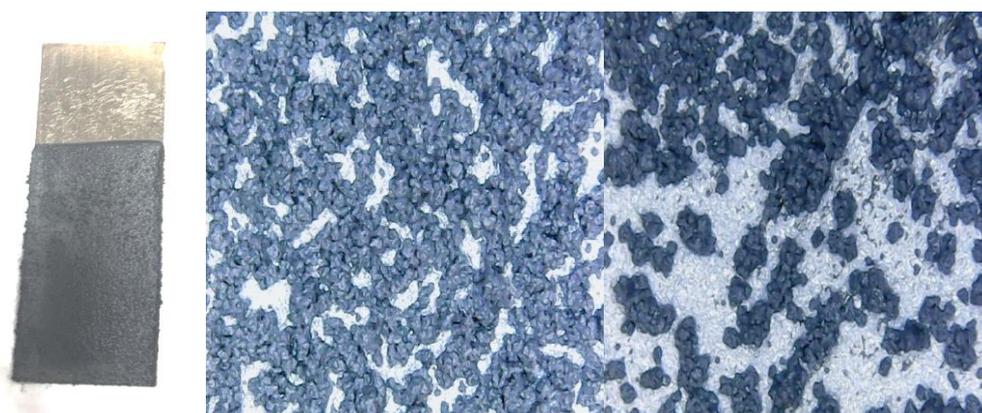


а)

б)

Рисунок 5.12 – Алюминиевый катод с осажденным цинком

а)- фото катода с осадком, б) - микрофотографии катодной поверхности  
(100-кратное увеличение)



а)

б)

Рисунок 5.13 – Титановый катод с осажденным цинком

а)- фото катода с осадком, б) - микрофотографии катодной поверхности  
(100-кратное увеличение)

В последующих экспериментах было принято решение отказаться от использования алюминиевого катода, а также свинец содержащих анодов.

Далее опыт проводили с использованием в качестве анода – графита, катода – титана и нержавеющей стали. Во время электролиза графитовые аноды не разрушались, тем самым не загрязняли раствор и катодный цинк. В результате был получен порошкообразный цинковый осадок. Причиной получения

порошкообразного осадка является увеличение концентрационной поляризации при недостаточной скорости циркуляции. Отделение цинкового осадка с катода из титана и нержавеющей стали не вызывало затруднений. Изображение и микроструктура катодного осадка на титановом катоде и катоде из нержавеющей стали показаны на рисунках 5.14 и 5.15.

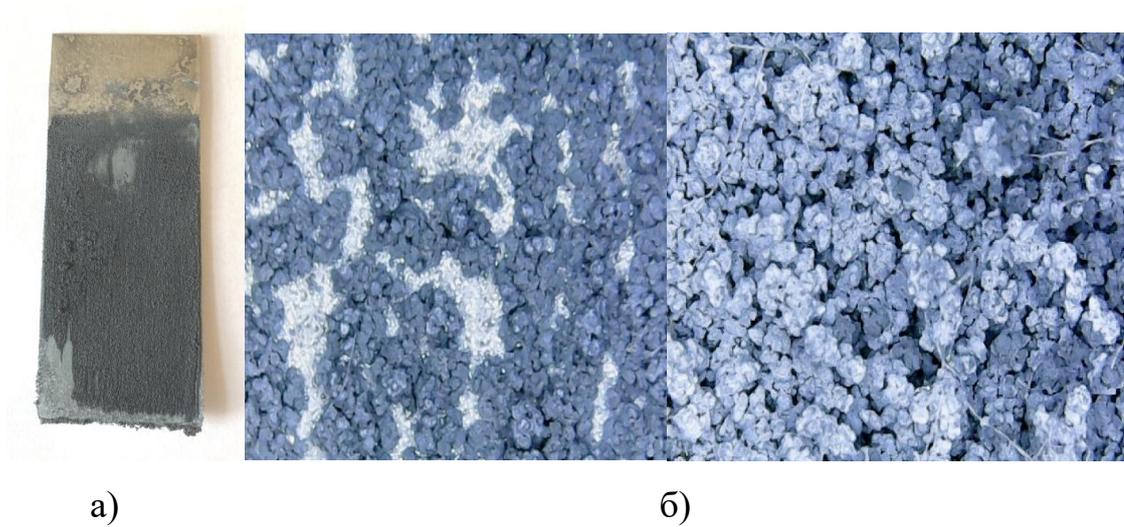


Рисунок 5.14 – Титановый катод с осажденным цинком

а)- фото катода с осадком, б) - микрофотографии катодной поверхности  
(100-кратное увеличение)

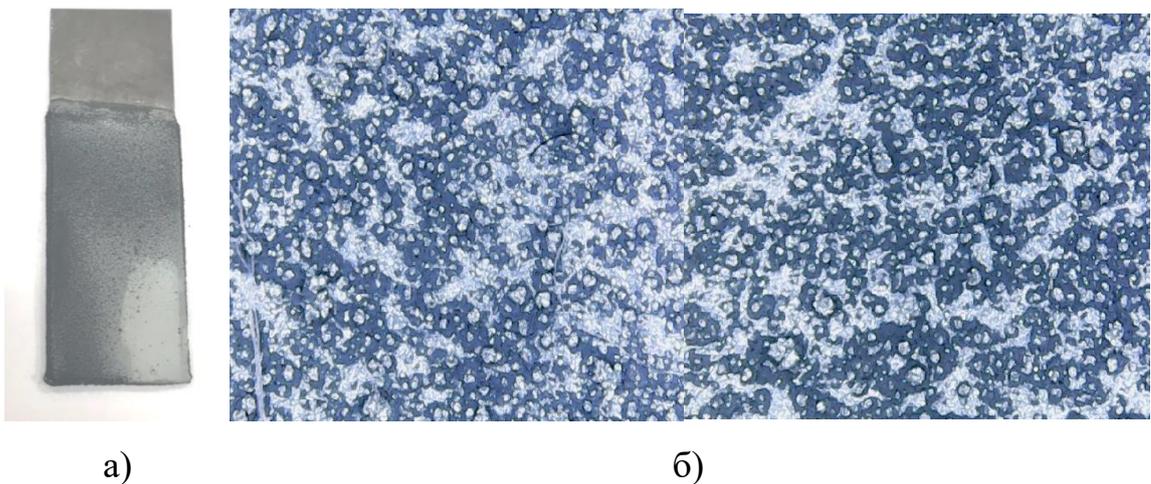
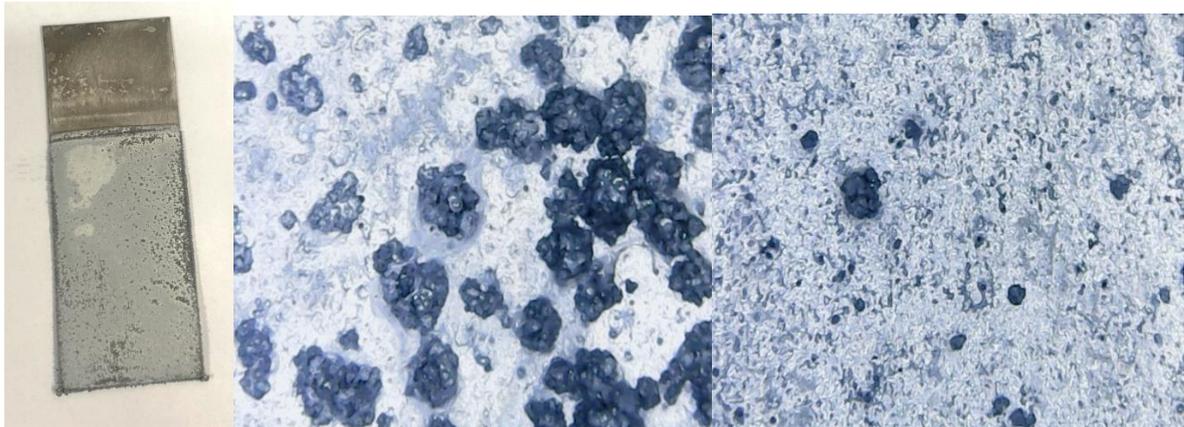


Рисунок 5.15 – Титановый катод с осажденным цинком

а)- фото катода с осадком, б) - микрофотографии катодной поверхности  
(100-кратное увеличение)

Следующие опыты проводили при увеличении продолжительности электроэкстракции до 90 минут (1,5 часа) при различных плотностях тока 200, 250 и 300 А/м<sup>2</sup>. Использовали графитовый анод, катоды из титана и нержавеющей стали. Изображение и микроструктура катодных осадков представлены на рисунках 5.16-5.18. Визуально структура осадков на титановом катоде и катоде из нержавеющей стали получилась схожей.

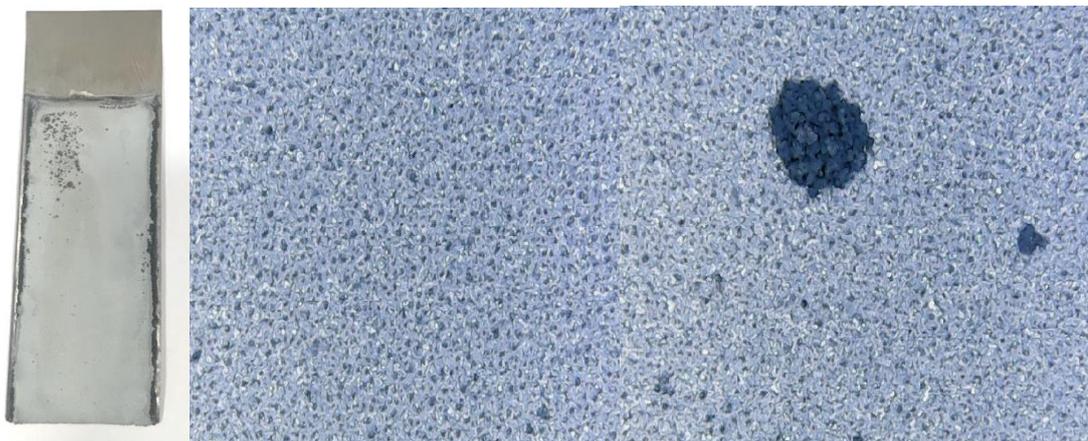


а)

б)

Рисунок 5.16 – Титановый катод с осажденным цинком ( $\rho=300$  А/м<sup>2</sup>,  $\tau=90$  мин)

а)- фото катода с осадком, б) - микрофотографии катодной поверхности  
(100-кратное увеличение)



а)

б)

Рисунок 5.17 – Катод из нержавеющей стали с осаждённым цинком ( $\rho=250$  А/м<sup>2</sup>,  
 $\tau=90$  мин)

а)- фото катода с осадком, б) - микрофотографии катодной поверхности (100-  
кратное увеличение)

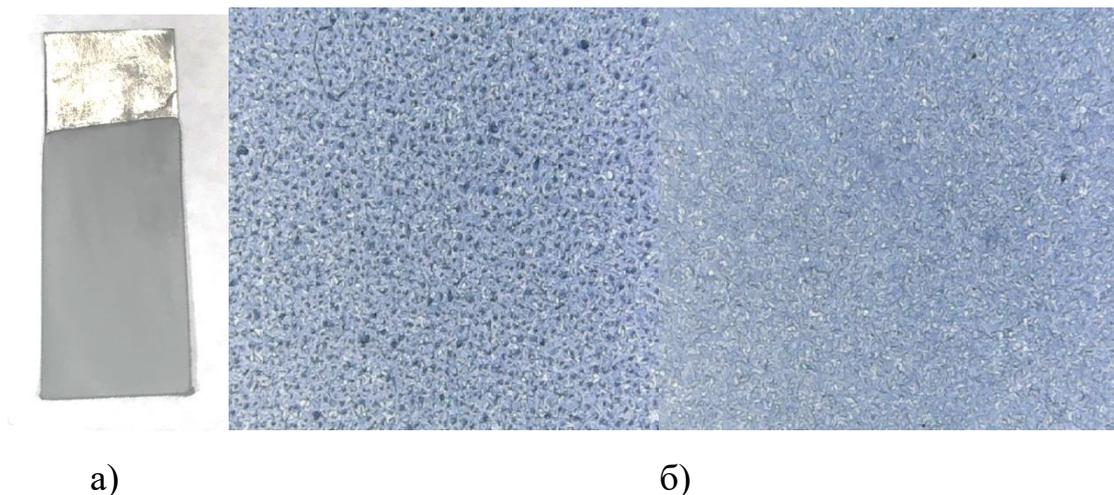


Рисунок 5.18 – Катод из нержавеющей стали с осажденным цинком ( $\rho=200 \text{ A/m}^2$ ,  
 $\tau=90 \text{ мин}$ )

а)- фото катода с осадком, б) - микрофотографии катодной поверхности  
 (100-кратное увеличение)

Кроме того, при получении плотного цинкового осадка на краях катодов наблюдался активный рост дендритов (рисунок 5.19). На рабочей поверхности катодного осадка рост дендритов не наблюдался. Активными центрами роста дендритов являются края и углы катода. Это обусловлено тем, что плотность тока увеличивается на краях и углах катода, тем самым способствует росту дендритов.

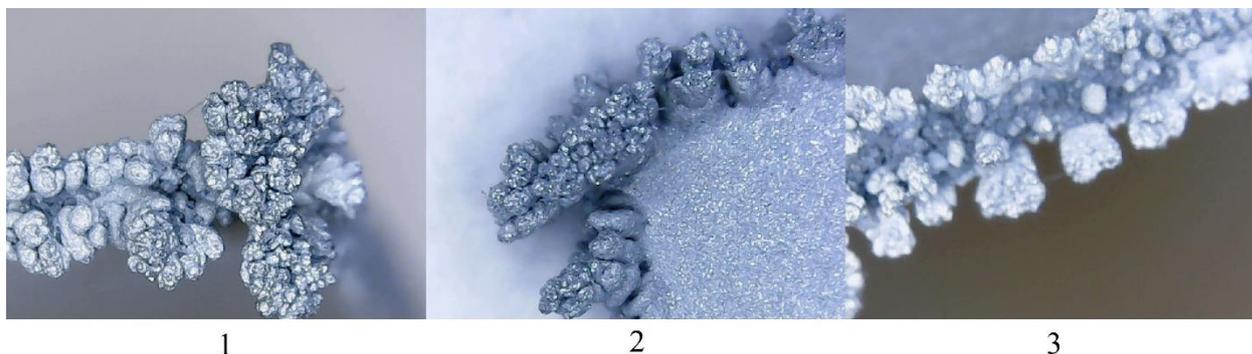


Рисунок 5.19 – Изображение дендритов на краях катода:

1 – левый угол катода, 2 – правый угол катода, 3 – торец катода

Катоды сушили и взвешивали после каждого опыта, затем рассчитывали выход потоку для каждого опыта. Результаты представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Расчетные данные опытов по электроэкстракции цинка с графитовым анодом

Материал катода	Сила тока, А	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	Масса осадка, г	Выход по току, %
Титан	1,08	300	1,78	91,2
Титан	0,9	250	1,45	88,7
Титан	0,72	200	1,13	86,4
Нержавеющая сталь	1,08	300	1,85	94,4
Нержавеющая сталь	0,9	250	1,49	91,1
Нержавеющая сталь	0,72	200	1,16	89,0

На основании полученных данных построены зависимости выхода по току от плотности тока на при разных материалах катодов (рисунок 5.20).

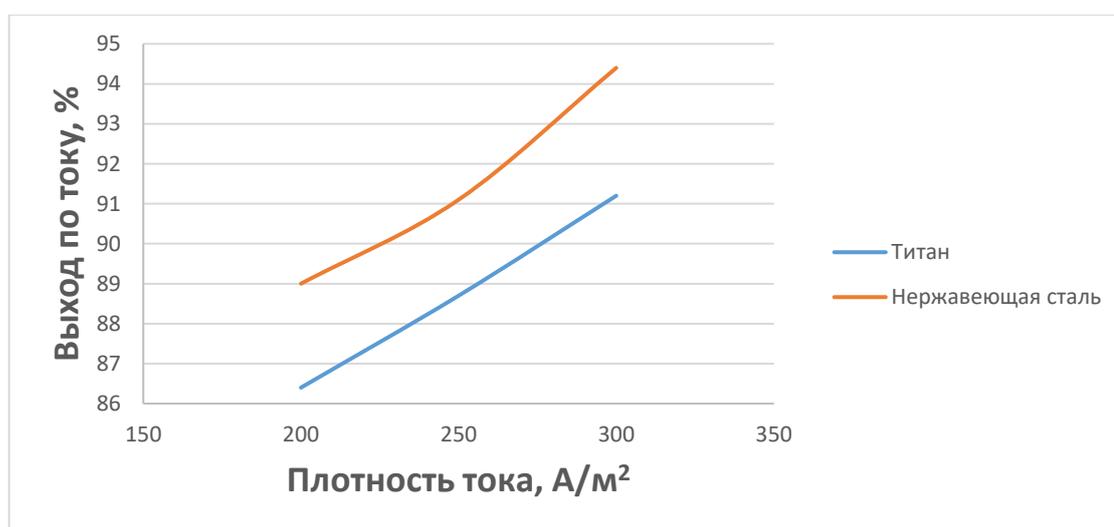


Рисунок 5.20 – Зависимость выхода по току от плотности тока для различных материалов катодов

При повышении плотности тока выход по току увеличивается (при одном и том же межэлектродном расстоянии). Это можно объяснить тем, что при повышении плотности тока количество металла, выделяющегося на катоде, увеличивается, а потери металла либо остаются неизменными, либо возрастают в меньшей степени, чем количество металла, выделяющегося на катоде.

Как электролитическое выделение водорода, так и катодное выделение металла являются процессами, протекающими, как правило, необратимо. Для их осуществления при практических плотностях тока необходимо прилагать большее напряжение, чем потенциал электрохимического процесса.

Величина перенапряжения на электроде зависит от природы электрода, плотности тока, состава раствора и других факторов и различна для разных электрохимических процессов. В связи с большим практическим значением реакции выделения водорода для ряда технических процессов эта электрохимическая реакция изучена наиболее детально Тафелем. Чем меньше количество водорода выделяется, тем более предпочтителен материал катода. Расчеты проводились для титана и нержавеющей стали.

Перенапряжение ( $\eta$ ) водорода на катоде рассчитывается по уравнению Тафеля.

$$\eta = a + b \lg i, \quad (5.25)$$

где  $a$  и  $b$  – константы,

$i$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>.

Величина  $a$  существенно зависит от материала электрода: для Ti будет равна 1,375, для Fe 0,65. Величина  $b$  мало зависит от материала электрода и является характеристикой самого электрохимического процесса; в большинстве случаев она равна 0,116 В.

$$\eta_{\text{Fe}} = 0,65 + 0,116 \lg i = 0,65 + 0,116 \cdot 2,352 = 0,922 \text{ В}$$

$$\eta_{\text{Ti}} = 1,375 + 0,116 \lg i = 1,375 + 0,116 \cdot 2,352 = 1,647 \text{ В}$$

Наиболее предпочтительным материалом для изготовления анодов оказался графит. Учитывая полученные значения перенапряжения водорода на катоде, материалом для катода выбрана нержавеющая сталь. Продолжительность опытов

составила 90 мин. Оптимальная плотность тока для электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов находится на уровне 200–250 А/м<sup>2</sup>. По данным рентгенофлуоресцентного анализа Shimadzu EDX-7000 (РФА) содержание цинка в катодном осадках составило 99,99 %, что соответствует марке цинка ЦВ. Данная марка цинка подходит, например, для изготовления отливаемых под давлением особо ответственных деталей, авиа- и автоприборов; для получения цинкового порошка, используемого в аккумуляторной промышленности.

### 5.6 Изучение электроэкстракции цинка в циркулирующей системе

Следующая серия опытов проводилась при циркуляции электролита в системе, оценивали крупность полученных осадков, а также возможность выщелачивания отработанным электролитом. Опыты проводили в электролизной ячейке при комнатной температуре и перемешивании, плотность тока 250 А/м<sup>2</sup>. Катод был изготовлен из нержавеющей стали, анод графитовый. Межэлектродное расстояние 10 мм. В системе циркулировало 100 см<sup>3</sup> электролита с содержанием цинка в исходном электролите 40 г/дм<sup>3</sup>, электролиз проводили до концентрации примерно 30-32 г/дм<sup>3</sup>, суммарная концентрация ионов аммония поддерживали на уровне 6-8 моль. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 5.21.

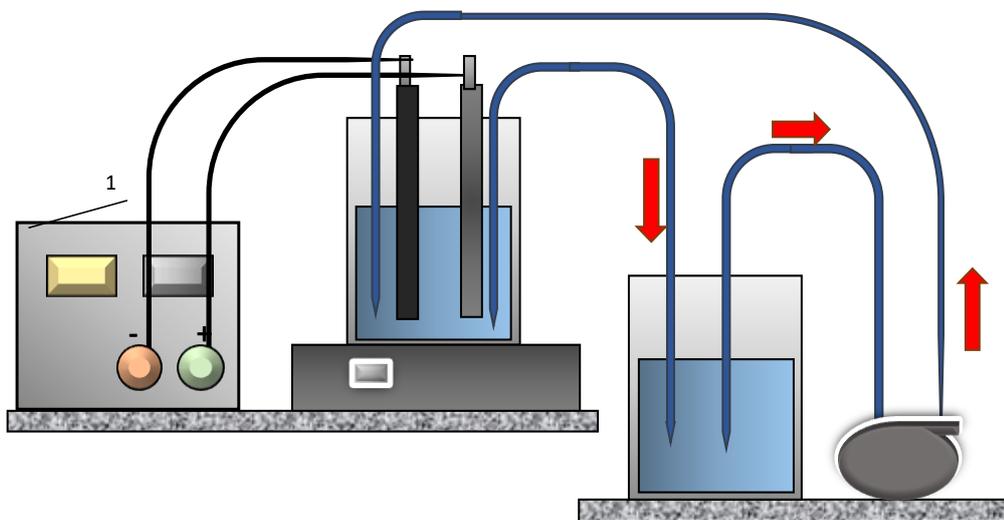


Рисунок 5.21 – Принципиальная схема установки

После каждого опыта оценивали конечную концентрацию цинка в электролите. Далее рассчитывали необходимую массу навески возгонов и выщелачивали их отработанным электролитом. Учитывая стехиометрию реакции выщелачивания, рассчитывали количество иона аммония, которое расходуется на образование цинковых аммиачно-хлоридных комплексов. Электролит вновь возвращали в систему. Таким образом проводили 5 циклов. Во время каждого цикла отбирали пробы каждые 10 минут, анализировали на содержание цинка. Изображения катодных осадков приведена на рисунке 5.22.

Таблица 5.3 – Концентрация цинка во время каждого цикла

Номер цикла	Концентрация цинка, г/дм <sup>3</sup>							Σ масса осадка, г
	0 мин	10 мин	20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	60 мин	
1	40	38,1	36,3	34,4	32,9	31,4	-	0,86
2	40,5	38,7	36,9	35,2	33,7	32,2	31,1	0,94
3	40,3	38,5	36,7	35,1	33,7	32,3	31,3	0,9
4	40,4	38,7	36,9	35,2	33,7	32,4	31,1	0,93
5	40,2	38,5	36,8	35,1	33,6	32,2	31,0	0,92

Система являлась негерметичной, поэтому количество расходуемого аммиака оценивали по стехиометрии реакции 5.18 и добавляли с избытком 15 %, так как часть аммиака улетучивается.

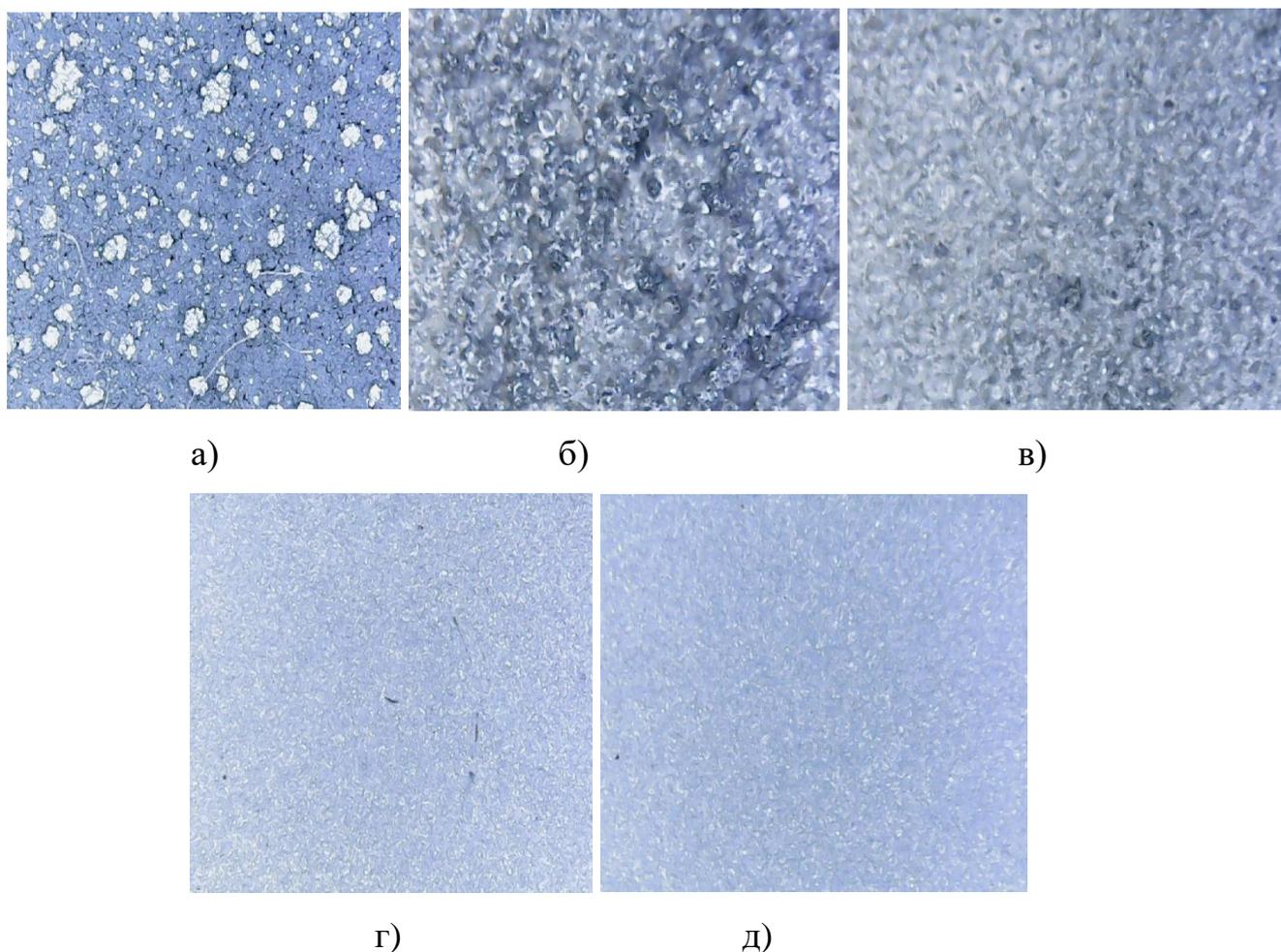


Рисунок 5.22 – микрофотографии катодных осадков при 100-кратном увеличении  
 а) – цикл 1, б) – цикл 2, в) – цикл 3, г) – цикл 4, д) – цикл 5

Также после каждого цикла катодный осадок смотрели под микроскопом при 100-кратном увеличении, а также измеряли размер частиц. Из снимков видно, что размер частиц с каждым циклом уменьшался, что связано с накоплением цинка на катоде.

## 5.7 Выводы

1. Изучен процесс осаждения цинка на катоде в аммиачно-хлоридных растворах, рассчитан потенциал, соответствующий осаждению цинка из аммиачного комплекса ( $E^0_{[Zn(NH_3)_2]^{2+}/Zn} = -0,938$  В). Установлено, что при уменьшении концентрации ионов цинка последовательно возрастает предельная

плотность катодного тока и потенциал начала восстановления цинка смещается в электроотрицательную область.

2. Изучен анодный процесс при электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридного электролита. Полученные данные подтверждают теоретические предположения, что окисление хлоридов начинается при 1В и заканчивается примерно около 1,6 В.

3. Изучен механизм образования хлорид ионов в условиях электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных электролитов. Хлор в электролите присутствует в форме хлорид-иона, который взаимодействует со свободным аммиаком. В таком случае, в системе во время электроэкстракции будет выделяться газообразный азот.

4. В ходе исследований было выявлено, что наиболее устойчивым материалом для изготовления анодов является графит; катода – нержавеющая сталь. Рассчитано перенапряжение водорода на нержавеющей стали и титане,  $\eta_{\text{Fe}} = 0,922 \text{ В}$ ,  $\eta_{\text{Ti}} = 1,647 \text{ В}$ .

5. Оптимальная плотность тока для электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов находится на уровне 200–250 А/м<sup>2</sup>. Выход по току находился на уровне 91-94 %. По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание цинка в катодном осадке составило 99,99 %, что соответствует марке цинка ЦВ. Так же необходимо провести дальнейшие исследования для промышленных растворов при выбранных параметрах.

## 6. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛЕЙ.

Представлена предлагаемая принципиальная технологическая схема переработки пылей ЭДП с получением компактного цинка на Рисунке 6.1.

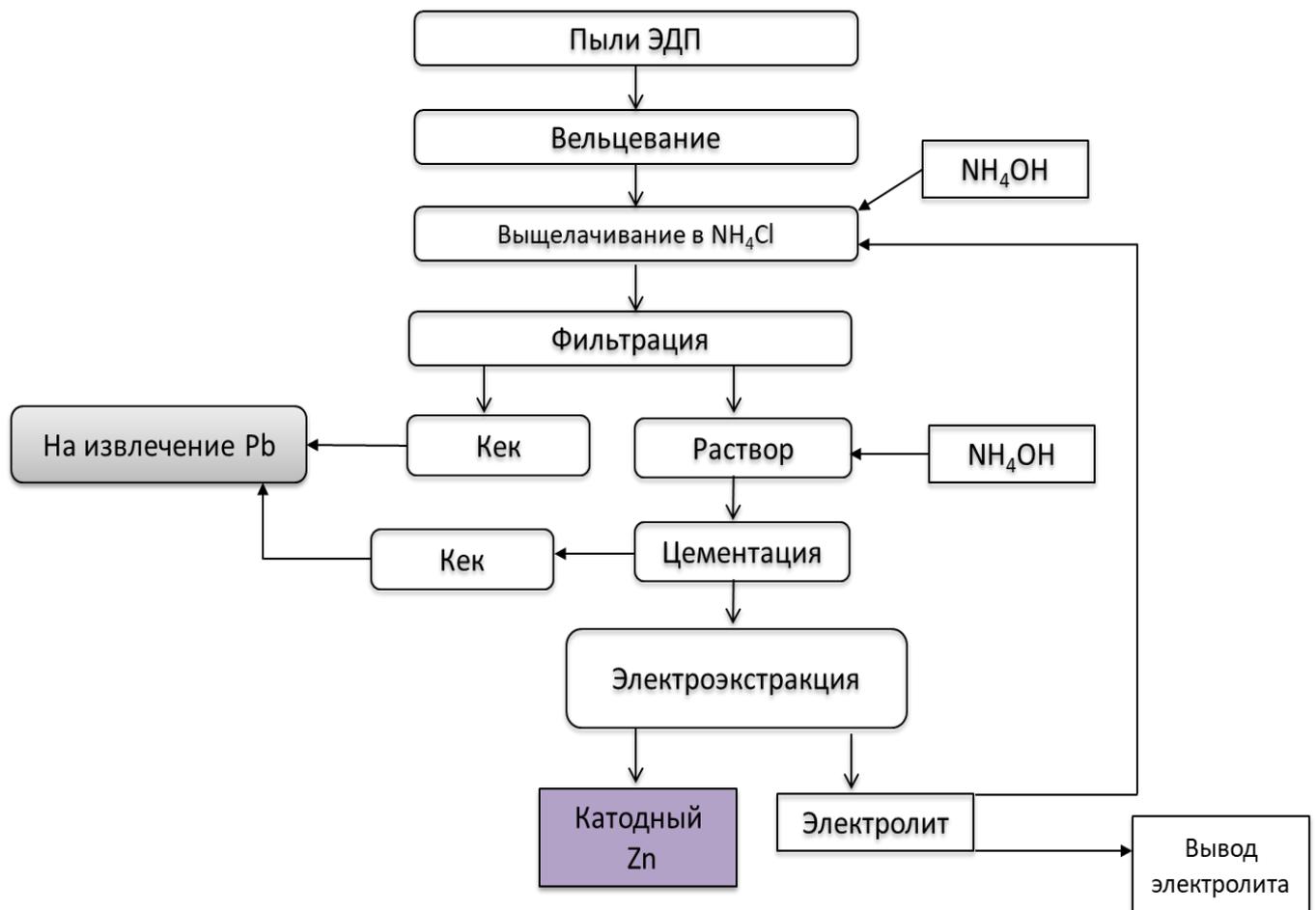


Рисунок 6.1 – Принципиальная технологическая схема переработки пылей ЭДП

### 6.1 Составление материального баланса переработки пылей ЭДП

Полученные данные исследований позволили рассчитать материальный баланс принципиальной технологической схемы переработки вельц-возгонов

пылей ЭДП (таблица 6.1). Расчет проведен на 100 кг сухих вельц-возгонов пылей ЭДП.

Удельный расход аммиака на выщелачивание вельц-возгонов составляет 2,1 кг/кг и хлорида аммония 3,21 кг/кг, также удельный расход промывной воды 0,1 кг/кг. В таком случае поддерживается показатель Ж:Т= 15:1, такое значения необходимо для поддержания достаточного содержания свободного аммиака во время электроэкстракции цинка.

После проведения исследований в таких условиях составлен сквозной материальный баланс (таблица 6.1).

Баланс составлен для 100 кг пылей ЭДП после вельцевания.

Таблица 6.1 – Материальный баланс

Статьи баланса	Объем дм <sup>3</sup>	M, кг	Zn			Cu			Pb			Cl			N			H <sub>2</sub> O			Прочие		
			г/дм <sup>3</sup>	кг	Е,%	г/дм <sup>3</sup>	кг	Е,%	г/дм <sup>3</sup>	кг	Е,%	г/дм <sup>3</sup>	кг	Е,%	г/дм <sup>3</sup>	кг	Е,%	г/дм <sup>3</sup>	кг	Е,%	г/дм <sup>3</sup>	кг	Е,%
<b>Выщелачивание I стадии</b>																							
Вельц-возгоны ЭДП		100,00	61,00	61,00	100,00	0,200	0,20	100,00	6,000	6,000	100,00	10,00	10,00	8,04	0,00	0,00	0,00				22,80	22,80	100
Аммиачный раствор	1500,00	1606,63										76,30	114,45	91,96	74,66	111,99	100,00		1380,19	99,28		0,00	
Промвода	10,00	10,00																	10,00	0,72		0,00	
Итого	1510,00	1716,63		61,00	100,00	0,00	0,20	100,00		6,00	100,00		124,45	100,00	0,00	111,99	100,00		1390,19	100,00		22,80	100,00
Фильтрат	1495,25	1682,71	39,16	58,56	96,00	0,00	0,00	0,00	1,605	2,388	39,80	82,96	124,38	99,68	74,86	111,93	99,68		1385,44	98,97		0,00	100
Кек		26,40		2,44	4,00		0,20	100,00		3,600	60,00		0,34	0,27		0,31	0,00		4,75	0,34		14,76	
Промвода	10,00	10,00	18,61	0,186	0,31	0,00	0,00	0,00	1,200	0,012	0,20	20,74	0,06	0,05	5,60	0,06	0,05		9,68	0,69		0,00	
Итого	1505,25	1719,11		61,19	100,31		0,20	100,00		6,00	100,00		124,79	100,00		112,30	99,73		1399,88	100,00		14,76	100,00
<b>Цементация</b>																							
Раствор	1505,25	1692,71	39,03	58,75	98,12	0,00	0,00	0,00	1,594	2,400	100,00	82,90	124,79	100,00	74,60	112,30	100,00		1395,13	99,86		-0,65	100
Цинковый порошок		1,13		1,13	1,88	0,00																0,00	
Промвода	2,00	2,00																	2,00	0,14		0,00	
Итого	1507,25	1695,83		59,87	100,00	0,00	0,00	0,00		2,40	100,00		124,79	100,00		112,30	100,00		1397,13	100,00		-0,65	100,00
Раствор	1505,17	1693,73	39,53	59,50	99,28	0,00	0,00	0,00		0,024	1,00	82,91	124,79	100,00	74,61	112,30	99,99		1397,13	99,86		0,00	
Кек		2,83		0,38	0,63	0,00	0,00	0,00		2,376	99,00				0,00	0,00	0,00		0,08	0,01		0,00	
Промвода	2,00	2,00	29,47	0,06	0,10	0,00	0,00	0,00							2,98	0,01	0,00		1,94	0,14		0,00	
Итого	1507,17	1698,56		59,93	100,00	0,00	0,00	0,00		2,40	100,00		124,79	100,00	0,00	112,30	100,00		1399,14	100,00		0,00	0,00
<b>Электрокстракция</b>																							
Электролит	1507,17	1695,81	39,51	59,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,016	0,024	100,00	82,80	124,79	100,00	74,51	112,30	100,00		1399,14	1000,00		0,00	
Итого	1507,17	1695,81		59,56	100,00	0,00	0,00			0,024	100,00		124,79	100,00	74,51	112,30	100,00		1399,14	100,00			
Отработанный электролит	1507,17	1608,63	29,51	44,48	74,69	0,00		0,00	0,016	0,024	100,00	82,80	124,79	100,00	73,08	110,15	98,08		1329,18	100,00		0,00	
Катодный продукт		15,07		15,07	25,31		0,00	0,00														0,00	
Газ		72,11														2,15	1,92		69,96			0,00	
Итого	1507,17	1623,70		59,56	100,00		0,00	0,00		0,02	100,00		124,79	100,00		112,30	100,00		1329,18	100,00		0,00	0,00
<b>Вывод раствора</b>																							
Отработанный электролит	1507,17	1610,78	29,51	44,48	100				0,016	0,024	100	82,80	124,79	100,00	74,51	112,30	100,00		1329,18	100,00		0,00	
Итого	1507,17	1610,78		44,48	100,00					0,02	100,00		124,79	100,00		112,30	100,00		1329,18	100,00			
Выведенный электролит	120,78	108,11	29,51	3,56		0,00	0,00		0,016	0,002		82,80	10,00		74,51	9,00			85,55			0,00	
Раствор на следующую стадию выщелачивания	1386,39	1502,67	29,51	40,92		0,00	0,00		0,016	0,022		82,80	114,79		74,51	103,30			1243,64			0,00	
Введенный раствор на выщелачивание	113,61	145,24				0,00	0,00		0,000	0,000		0,00	0,00		76,46	8,69			136,56			0,00	
Итого	1500,00	1756,03		44,48		0,00	0,00						124,79			111,99			1380,19				
<b>Выщелачивание II стадии</b>																							
Материал		29,89	61,00	18,23	100,00	0,20	0,67	100,00	6,000	1,794	100,00	10,00	2,99	2,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		6,21	
Аммиачный раствор	1500,00	1654,90	27,28	40,92		0,00	0,00	0,00				81,20	121,80	97,60	74,66	111,99	100	0,00	1380,19	100,00		0,00	
Итого	1500,00	1684,79		59,15	100,00		0,20	100,00		1,794	100,00		124,79	100,00	0,00	111,99	100,00		1380,19	100,00			
Раствор	1499,25	1673,24	37,72	56,42	95,38				0,479	0,717	39,73	83,19	124,73	99,95	74,66	111,93	99,95		1379,45	99,32		0,00	
Кек		7,47		2,36	3,99		0,20	100,00		1,076	59,60				0,00		0,00		0,75			3,09	
Промвода	10,00	10,00	29,28	0,37	0,62				1,200	0,012	0,66	20,74	0,06	0,05	5,60	0,06	0,05		9,50	0,68		0,00	
Итого	1509,25	1690,71		59,15	99,99		0,20	100,00		1,806	100,00		124,79	100,00		111,99	100,00		1388,95	100,00			

Извлечение цинка в раствор составило: 96 %, свинца около 40 %. Практически весь оксидный цинк растворяется в таких условиях, оставшийся цинк присутствует в форме нерастворимого феррита, частицы которого были вынесены из печи механически.

После фильтрации осадок в количестве 26 кг промывали 10 кг дистиллированной воды с получением кека, содержащего преимущественно свинец.

Далее продуктивный раствор в количестве 1692 кг поступает на операцию цементации свинца при помощи цинкового порошка. Расчет количества порошка вели, учитывая стехиометрическое соотношение по реакции цементации (уравнение 4.2), что составило 1,13 кг.

Отфильтрованный осадок промывали 2 кг дистиллированной воды. Свинцосодержащий кек может быть использован на свинцовых предприятиях в качестве полупродукта при получении свинца.

Полученный продуктивный раствор поступает на следующую операцию технологической схемы – электроэкстракцию цинка. Масса полученного катодного осадка 59,5 кг.

Отработанный электролит частично поступает на выведение, остальная часть поступает обратно на следующую стадию выщелачивания.

Материальный баланс позволяет получить данные по движению материалов по потоку сырья и оборотных продуктов для составления технологического регламента.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ литературных источников показал, что в настоящее время отсутствует в промышленности технология переработки пыли ЭДП с получением компактного цинка. Актуально исследование процессов, протекающих при аммиачно-хлоридном выщелачивании, а также при электроэкстракции цинка из растворов, полученных после выщелачивания.

2. Исследован химический и фазовый состав пыли ЭДП, проведено прямое выщелачивание пыли в аммиачно-хлоридном растворе, показатель извлечения цинка в раствор не превышал 60-62 % даже при повышенной температуре или концентрации аммиака, что связано с высоким содержанием в пыли ЭДП устойчивого феррита цинка. Подтверждена необходимость предварительной термической обработки пыли ЭДП.

3. Рассмотрен вариант предварительного спекания пыли ЭДП с оксидом кальция. Оптимальные показатели для максимального извлечения – соотношение  $Ca/Fe=1,7$ ; температура спекания 900 °С, продолжительность спекания 1 час. В связи с высоким расходом CaO и необходимостью утилизировать Ca-Fe кеки, в качестве предварительной обработки наиболее эффективно одностадийное вельцевание.

4. Объектом исследований выбраны возгоны первой стадии вельцевания пыли ЭДП. Основными компонентами возгонов являются Zn, Pb, Fe, которые преимущественно находятся в оксидной форме, что подтверждено результатами рентгено-фазового анализа. Состав подобных продуктов варьируется в зависимости от исходного состава пыли и условий вельцевания.

5. Аммиачно-хлоридное выщелачивание цинка позволяет селективно извлекать цинк из вельц-возгонов пылей ЭДП, извлечение цинка более 96 %. При этом хлор, присутствующий в пыли, циркулирует в системе и позволяет регенерировать электролит.

6. На основании результатов экспериментов по извлечению цинка при выщелачивании построены поверхности, получены уравнения, описывающие эти

поверхности. Определены оптимальные параметры процесса  $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 4\text{M}$ ,  $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 4\text{M}$ , Ж:Т = 15.

7. Рассчитана энергия активации реакции при оптимальных условиях выщелачивания,  $E_{\text{акт}} = 16\,676,96$  Дж/моль, или 16,67 кДж/моль. Определены константы скорости при 293 К и 313 К ( $K_{293} = 17,94$  мин<sup>-1</sup> и  $K_{313} = 27,84$  мин<sup>-1</sup>) и порядок реакции  $n=1$ . Установлено, что процесс аммиачного выщелачивания протекает преимущественно во внешнедиффузионной области.

8. Изучена термодинамические характеристики поведения примесей при выщелачивании. Определены кинетические параметры процесса цементации свинца на цинковом порошке в аммиачно-хлоридных растворах. Установлено, что процесс проходит во внутридиффузионном режиме.

9. Изучен процесс осаждения цинка на катоде в аммиачно-хлоридных растворах, получены потенциодинамические кривые, которые характеризуют процесс выделения цинка при потенциале около -0,94 В, что соответствует рассчитанному потенциалу осаждения цинка из аммиачного комплекса. Установлено, что при уменьшении концентрации ионов цинка закономерно снижается предельная плотность катодного тока и потенциал начала восстановления цинка смещается в электроотрицательную область.

10. Изучен анодный процесс при электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридного электролита. Полученные данные подтверждают теоретические предположения о диапазоне потенциалов окисления хлоридов 1 - 1,6 В. Установлено отсутствие выделения хлора на аноде.

11. Подтверждены предположения о механизме протекания реакций при электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов. На аноде происходит выделение газообразного азота, образующегося при взаимодействии активного атомарного хлора с аммиаком, что обеспечивает регенерацию электролита и возможность возврата его в голову процесса на выщелачивание.

12. В ходе исследований были выбраны материалы для изготовления анода – графит; катода – нержавеющая сталь. Оптимальная плотность тока для электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов составляет

200–250 А/м<sup>2</sup>. Выход по току достигает 91-94 %. По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание цинка в катодном осадке составило 99,99 %, что соответствует марке цинка ЦВ.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы исследования**

Дальнейшую работу по тематике диссертации целесообразно продолжить в следующих направлениях:

1. Изучение методов вывода избытка хлоридов из раствора.
2. Поиск путей снижения расхода аммиака.
3. Проведение укрупненных и промышленных испытаний предлагаемой технологии.
4. Изучение возможности получения новых видов продукции из цинка
5. Изучение возможности аммиачного выщелачивания других цинксодержащих техногенных продуктов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Леонтьев Л.И. Техногенные отходы черной и цветной металлургии и проблемы окружающей среды / Л.И. Леонтьев, В.Г. Дюбанов // Экология и промышленность. – 2011. – № 4. – С. 32-35.
2. Стовпченко А.П. Теоретические и экспериментальные исследования состава и восстановимости пыли дуговых сталеплавильных печей / А.П. Стовпченко, Л.В. Камкина., Ю.С. Пройдак // Электromеталлургия. – 2009. – № 8. – С. 29-36.
3. Mchado J.G. Characterization study of electric arc furnace dust phases / J.G. Mchado // Materials Research. – 2006. – № 1. – P. 30-36.
4. Симонян Л.М. Электросталеплавильная пыль как дисперсная система / Л.М. Симонян, А.А. Хилько, А.А. Лысенко // Известия вузов: Черная металлургия. – 2010. – № 11. – С. 68-75.
5. Перескока В.В. Восстановительно-тепловая обработка пыли электрофильтров дуговой сталеплавильной печи / В.В. Перескока, Л.В. Камкина, Ю.С. Пройдак, А.П. Стовпченко, М.И. Квичанскан // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2010. – № 21. – С. 13-16.
6. Демин А.В. Поиск способов утилизации пыли дуговых сталеплавильных печей на белорусском металлургическом заводе / А.В. Демин [и др.] // Литье и металлургия. – 2015. – № 3. С. 76-80.
7. Chacrabarti A.K. Steel Making – New Delhi. : PHI Learning Private Limited, 2012. – 240 p.
8. Шалимов А.Г. Рециркуляция отходов черной металлургии / А.Г. Шалимов // Новости черной металлургии за рубежом. – 2000. – №3. – С. 53-55.
9. Kozlov P.A. The Waelz Process – M. : Ore and metals publishing house, 2003. – 160 p.
10. Козлов П.А., Повышева Е.В., Золкина А.В., Воробьев А.Г. Современное состояние и перспективы использования вельц-процесса для

извлечения цинка из пылей электродуговых печей // Цветные металлы. – 2009. – № 7. – С. 36-40.

11. Козлов П.А. Исследования и разработка технологии по удалению примесей из вельц-окиси, полученной после переработки пылей электродуговых печей (ЭДП) / П.А. Козлов, А.В. Затонский, А.М. Панышин // Metallurgia-интехэко-2011: IV Международной конференция. – М. : ООО «ИНТЕХЭКО». 2012. – С 126-131.

12. Panshin A , Kozlov P. Research and development of complex technology for zinc and indium recovery from oxidized raw material and waste utilization. In proceedings of the 49-th Annual Conference of metallurgists (COM 2010), Vancouver, Canada. – 2010. – P 1255-1261.

13. Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Абишева А.Е., Малдыбаев Г.К., Баркытова Б.Н. Влияние некоторых условий шихтоподготовки на возгонку цинка из окисленной руды // Комплексное использование минерального сырья. – 2017. – №1. – С. 40-46.

14. Котенев В.И. Брикетты из мелкодисперсных отходов металлургического и коксохимического производства – экономически выгодная замена традиционной шихты металлургических переделов / В.И. Котенев, Е.Ю. Барсукова // Металлург. – 2002. – №10. – С. 42-45.

15. Иваница С.И. Способ утилизации пыли электросталеплавильных печей // Патент России № 2484153 10.06.2013.

16. Козлов П.А. Способ переработки цинксодержащих металлургических отходов // Патент России № 2507280. 05.09.2016.

17. Найманбаев М. А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Баркытова Б.Н. О возможности переработки цинксодержащих пылей ЗСМК и Северстали с рудой месторождения Шаймерден / Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», 5 Форума «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов» (Техноген - 2017) – Екатеринбург : УрО РАН, 2017. – С 178-182.

18. Ким В.А., Требухова Т.А., Бивойно Д.Г. Новый углеродный восстановитель карбонизат рексил для металлизации железосодержащего сырья / Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», 5 Форума «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов» (Техноген - 2017) – Екатеринбург : УрО РАН, 2017. – С 212-214.

19. Вишкарев А. Ф. Рециклинг пыли и шламов в конвертерных цехах / А.Ф. Вишкарев // Новости черной металлургии за рубежом. – 1996. – №3. – С. 70-72.

20. Одегов С.Ю. Способ переработки отходов металлургического производства // Патент России № 2626371, 26.07.2017.

21. Якорнов С.А., Панышин С.А., Козлов П.А., Ивакин Д.А. Современное состояние переработки пылей электродуговых печей в России и за рубежом / Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», 5 Форума «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов» (Техноген - 2017) – Екатеринбург : УрО РАН, 2017. – С 64-69.

22. Kikuchi S. ITmk3 Process / S. Kikuchi, S. Ito, I. Kobayashi // Kobelco technology review. – 2010. – № 29. – P. 77-84.

23. Аксельрод Л.М., Мальцев В.А., Меламуд С.Г., Баранов А.П. Экологические проблемы при переработке цинксодержащей пыли дуговых сталеплавильных печей // Черная металлургия. – 2012. – № 7. – С. 91-96.

24. Daiga V. R. Production of Crude Zinc Oxide from Steel Mill Waste Oxides Using a Rotary Hearth Furnace / V. R. Daiga, D. A. Home // Proceedings of the Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. – Warrendale. : TMS, 2000. – P 361-368.

25. Money K. L. Processing steel wastes pyrometallurgically at Inmetco Copyright / K. L. Money, R. H. Hanewald, R.R. Bleakney // The Minerals, Metals and Materials Society. – 2013. – № 1. – P. 28-35.
26. Borlee J. Economopoulos COMET: a coal-based process for the production of high quality DRI from iron ore fines / J. Borlee // Rev. Met. Paris. – 1999. – № 3. – P. 331-340.
27. Clelland, J.M. Recycling Ferrous and Nonferrous Waste Streams with FASTMET / J.M. Clelland, G.E.Metius // Journal of the minerals, metals and materials Society. – 2003. – № 8. – P. 30-34.
28. Баранов А.П., Федосов И.Б., Тлехугов Н.В. Перспективы промышленного рециклинга цинксодержащей пыли электрометаллургического производства в России // Седьмая международная конференция «Металлургия-Интехэко-2014». – М., 2014. – С 71-76.
29. Ковалев В. Н. Технология комплексной переработки цинксодержащей пыли и шлама с получением металлического чернового цинка и железа / В.Н. Ковалев // Сталь. – 2013. – № 2. – С. 72-76.
30. Кологриев К.А. Обесцинкование шламов и пылей в процессе агломерации под давлением // Международный симпозиум, посвященный проблеме комплексной переработки техногенных отходов металлургического производства (Москва 8 октября 2009 года) : материалы. – М. : изд-во ФГУП ЦНИИчермет им. И.П.Бардина, 2009. – С 49-52.
31. Серегин П. С. Новые методы переработки материалов, содержащих цинк, олово и свинец / П. С. Серегин, В. А. Попов, Л. Ш. Цемехман // Цветные металлы. – 2010. – № 10. – С. 27-33.
32. Schoukens A. F. Plasma-arc treatment of steel-plant dust and zinc-containing slag - theoretical and practical considerations / A. F. Schoukens, L. R. Nelson, N. A. Barcza // Proceedings of the International Conference «Recycling of lead and zinc the Challenge of the 1990s». – Rome : International Lead and Zinc Study Group, 1991. – P 361-370.

33. Архипова Л.В. Выщелачивание цинка из пыли сталеплавильного производства с использованием NaOH / Л.В. Архипова, А.Н. Федоров // 70-е Дни Науки студентов НИТУ «МИСиС» – Москва : Издательский дом МИСиС, 2015. – С 93-95.
34. Мельниченко И. А. Выщелачивание цинка из пыли шламовых отвалов сталеплавильного производства предприятий горно-металлургического комплекса с последующим электролизом / И.А. Мельниченко, Д.С. Куренков, А.В. Липина // 12 Научно-практическая конференция Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов : материалы. – М. : ВНИИМЕТМАШ, 2016. – С 372-378.
35. Schoukens A.F. Pilot-plant production of Prime Western grade zinc from lead blast-furnace slag using the Enviropilas process / A.F. Schoukens, G.M. Denton, R.T. Jones // Third International Symposium on Recycling of Metal and Engineered Materials – Point Clear, Alabama, 1995. – P 857-868.
36. Тарасов А.В. Metallургическая переработка вторичного цинкового сырья / А.В. Тарасов, А.Д. Бессер, В.И. Мальцев. – М. : Гинцветмет, 2004. – 219 с.
37. Both I. Advanced technologies for residue treatment - successful start-up of the PRIMUS plant of Dragon Steel in Taiwan / I. Both, M. Houbart, J-L. Roth // Iron & Steel technology conference. – Pittsburgh, 2010. – P 209-216.
38. Holtzer M. The recycling of materials containing iron and zinc in the oxycup process archives of foundry engineering / M. Holtzer, A. Kmita, A. Roczniak // Archives of foundry engineering. – 2015. – № 1. – P. 126-130.
39. Паньшин А.М. Основные направления совершенствования производства цинка на ОАО «Челябинский цинковый завод» / А.М. Паньшин, Р.М. Шакирзянов, П.А. Избрехт // Цветные металлы. – 2015. – № 5. – С. 19-21.
40. Блинкова Е. В. Кинетика растворения оксида цинка в водных растворах уксусной кислоты / Е. В. Блинкова, Е. И. Елисеев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2005. – № 5. – С. 8-11.
41. Rao S.R. Resource recovery and recycling from metallurgical wastes / S.R. Rao. – Montreal, Canada : Elsevier Science, 2006. – 580 p.

42. Попов А.А. Гидрометаллургическая технология переработки цинксодержащей пыли сталеплавильного производства. Дисс. к.т.н: 05.16.02 / Санкт-Петербург. – 2016.
43. Kukurugya F. Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: thermodynamic and kinetic aspects / F. Kukurugya, T. Havlik, T. Vindt // *Hydrometallurgy*. – 2015. – № 15. – P. 20-32.
44. Sarka L. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid / L. Sarka, L. Juraj, M. Dalibor // *Hydrometallurgy*. – 2009. – Vol. 95 № 3-4. – P. 179-182.
45. Veres J. Zinc recovery from iron and steel making wastes by conventional and microwave assisted leaching / J. Veres, S. Jakabsky, M. Lovas // *Acta Montanistica Slovaca*. – 2011. – Vol. 16, № 3. – P. 185-191.
46. Vazarlis H.G. Hydrochloric acid-hydrogen peroxide leaching and metal recovery from a Greek zinc-lead bulk sulphide concentrate / H.G. Vazarlis // *Hydrometallurgy*. – 1987. – Vol. 19 № 2. – P. 243-251.
47. Barrett E.C. A hydrometallurgical process to treat carbon steel electric arc furnace dust / E.C. Barrett, E.H. Nennigera, J. Dziewinskib // *Hydrometallurgy*. – 1992. – Vol. 30, № 1-3. – P. 59-68.
48. Катренов Б.Б., Жумашев К.Ж., Нарембеков А.К., Карсенбекова Л.А. Определение оптимальных параметров обесцинкования конвертерного шлама растворами соляной кислоты // Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», 5 Форума «Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов» (Техноген - 2017) – Екатеринбург : УрО РАН, 2017. – С 174-177.
49. Leclerc N. Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride / N. Leclerc, E. Meux, J-M. Lecuire // *Journal of Hazardous Materials*. – 2002. – № 3. – P. 257-270.

50. Бижанов А.М., Фарнасов Г.А. Способ селективного извлечения оксида железа и оксида цинка из шламов и пылей газоочисток металлургических агрегатов // Патент России 2617086, 19.04.2017.
51. Larba R. Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution / R. Larba, I. Boukerche, N. Alane // *Hydrometallurgy*. – 2013. – № 2. P. 117–123.
52. Бигеев В. А. Возможности использования мелкодисперсных железосодержащих отходов металлургии / В. А. Бигеев, Д. С. Сергеев, Ю. А. Колесников // *Литейные процессы*. – 2014. – № 13. – С. 35-39.
53. Zhang D. Selective leaching of zinc from blast furnace dust with mono-ligand and mixed-ligand complex leaching systems / D. Zhang, X. Zhang, Y. Tianzu // *Hydrometallurgy*. – 2017. – № 16. – P. 219-228.
54. Chen D. Handbook on applications of ultrasound: sonochemistry for sustainability / D. Chen, S. Sharma, A. Mudhoo. – New York : CRC Press, 2011. – 728 p.
55. Steer J. M. Investigation of carboxylic acids and non-aqueous solvents for the selective leaching of zinc from blast furnace dust slurry / J. M. Steer, A. J. Griffiths // *Hydrometallurgy*. – 2013. – № 13. – P. 34-41.
56. Zinc and Lead processing: proceedings of an International Symposium on zinc and lead processing, 16-19 August 1998 г. / editor J. E. Dutrizac. Calgary, Canada : Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1998. – 886 p.
57. Tang M. Leaching zinc dust in system of Zn(II)-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O / M. Tang, P. Zhang, H. Jing // *Science and Technology*. – 2007. – № 5. – P. 867-872.
58. Hui-gang W. Efficient and selective hydrothermal extraction of zinc from zinc-containing electric arc furnace dust using a novel bifunctional agent / W. Hui-gang, J. Nannan, L. Wenwu // *Hydrometallurgy*. – 2016. – № 16. – P. 107-112.
59. Попов А.А., Петров Г.В., Фокина С.Б. Утилизация цинксодержащей пыли черной металлургии// *Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке: Международная научно-практическая конференция – Санкт-Петербург : СПб, 2014. – С 87-88.*

60. Фидаров Б.Ф., Петров Г.В. Ферритсодержащие техногенные отходы металлургических производств // Неделя науки СПбПУ: Материалы Научной конференции с международным участием Института металлургии, машиностроения и транспорта – Санкт-Петербург : изд-во СПбПУ, 2016. – С 123-125.

61. Diaz G. Modified Zincex Process: the clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment / G. Diaz, D. Martin // Resources, Conservation and Recycling. – 1994. – № 10. – P. 43-57.

62. Паньшин А. М., Затонский А.В., Козлов П.А., Ивакин Д.А. Исследования и разработка технологии по удалению примесей из вельц-оксида, полученной после переработки пылей ЭДП // Инновационные разработки в горно-металлургической отрасли: 6 Международная конференция, посвященная 20-летию независимости Республики Казахстан, проведенной в рамках 9 Международной выставки «MinTech – 2011». – Усть-Каменогорск : изд-во Вост.-Казахст. гос.техн. ун-т, 2011. С 189-193.

63. Кудрин. В. А. Теория и технология производства стали / В.А. Кудрин. – М. : Мир, 2003. – 528 с.

64. Mager K. Minimizing dioxin and furan emissions during zinc dust recycle by the waelz process / K. Mager // The journal of the minerals, metals, materials society. – 2003. – № 8. – P. 20-25.

65. Holloway P. Roasting of La Oroya zinc ferrite with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / P. Holloway, T. Etsell, A. Murland // The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International. – 2007. – № 4. – P. 112-116.

66. Penga N. Decomposition of zinc ferrite in zinc leaching residue by reduction roasting / N. Penga , B. Penga, L. Chaia // The 7th International Conference on Waste Management and Technology Procedia Environmental Sciences. – 2012. – P 705-714.

67. Якорнов С. А. Способ переработки электросталеплавильной пыли методом прокалки с известью с последующим щелочным выщелачиванием / С. А. Якорнов [и др.] // Технология металлов. – 2017. – № 11. – С. 13-17.

68. Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций / Я. Бьеррум. – М. : Издательство иностранной литературы, 1961. – 308 с.
69. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.
70. Гуд С.И. Взаимодействие металлов и их оксидных соединений с хлоридом аммония / С.И. Гуд, А.И. Рюмин // Путь науки. – 2015. – № 2. – С. 19–20.
71. Цинкование. Техника и технология / Под ред. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – 252 с.
72. Антикоррозионная защита металлов / Под ред. Н.Л. Федосовой. – Иваново: ИГХТУ, 2009. – 187 с.
73. Экилик, В.В. Теория коррозии и защиты металлов / В.В. Экилик. – Ростов-на-Дону: Логос, 2006. – 67 с.
74. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии / М.И. Алкацев.– М.: Металлургия, 1981. –116с.
75. Современное состояние технологий выщелачивания вылей чёрной металлургии и продуктов их пирометаллургической переработки / С.А. Якорнов, А. М. Панышин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Цветные металлы.–2017. - № 5. – С. 37-42.
76. Grunenfelder J. Ammoniacal carbonate leach of Anaconda zinc calcine and recovery of the zinc by electrolysis : dissertation of Master degree / J. Grunenfelder–Montana, 1933. –41 p.
77. Dyer A. The electrowinning of zinc from Anaconda zinc calcine leached with ammonium-sulfate solutions : dissertation of Master degree / A. Dyer – Montana, 1935. –32 p.
78. Zhi-mei X. Effects of  $\text{Br}^-$  and  $\text{I}^-$  concentrations on Zn electrodeposition from ammoniacal electrolytes / X. Zhi-mei, Y. Sheng-hai, D. Liang-hong etc // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2015. – № 17. – P. 682-687.

79. Выбор сорбента для очистки сульфатных цинковых растворов от фторид-ионов / С.В. Мамяченков, Э.Б. Колмачихина, Д.И. Блудова, О.С. Анисимова // Известия вузов. Цветная металлургия.–2020. - № 4. – С. 7-15.

80. Trasatti S. Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes / S. Trasatti // *Electrochimica Acta*. –1987. – №3. – P.369-382.

81. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Химия, 1981. – С. – 138, 485 с.

Таблица 1 – Значения целевой функции при Ж:Т=10

<b>2,00</b>	80,73	81,66	82,54	83,37	84,15	84,88	85,55	86,18	86,76	87,28	87,76	88,18	88,55	88,88	89,15	89,37	89,54	89,66	89,73	89,75	89,71
<b>2,20</b>	82,78	83,69	84,54	85,34	86,09	86,79	87,44	88,03	88,58	89,08	89,52	89,92	90,26	90,56	90,80	90,99	91,14	91,23	91,27	91,26	91,20
<b>2,40</b>	84,63	85,50	86,32	87,09	87,82	88,49	89,11	89,68	90,20	90,66	91,08	91,45	91,76	92,03	92,24	92,41	92,52	92,58	92,60	92,56	92,47
<b>2,60</b>	86,26	87,10	87,90	88,64	89,33	89,98	90,57	91,11	91,60	92,04	92,43	92,77	93,05	93,29	93,48	93,61	93,70	93,73	93,72	93,65	93,53
<b>2,80</b>	87,68	88,50	89,26	89,98	90,64	91,25	91,82	92,33	92,79	93,20	93,56	93,87	94,13	94,34	94,50	94,61	94,66	94,67	94,62	94,53	94,38
<b>3,00</b>	88,89	89,68	90,41	91,10	91,74	92,32	92,86	93,34	93,77	94,16	94,49	94,77	95,00	95,18	95,31	95,39	95,42	95,39	95,32	95,20	95,02
<b>3,20</b>	89,89	90,65	91,36	92,02	92,62	93,18	93,69	94,14	94,55	94,90	95,20	95,46	95,66	95,81	95,91	95,96	95,96	95,91	95,81	95,66	95,45
<b>3,40</b>	90,68	91,41	92,09	92,72	93,30	93,83	94,30	94,73	95,11	95,43	95,71	95,93	96,11	96,23	96,30	96,32	96,29	96,21	96,08	95,90	95,67
<b>3,60</b>	91,26	91,96	92,61	93,21	93,76	94,26	94,71	95,11	95,46	95,75	96,00	96,20	96,34	96,44	96,48	96,47	96,42	96,31	96,15	95,94	95,68
<b>3,80</b>	91,62	92,30	92,92	93,49	94,02	94,49	94,91	95,28	95,60	95,87	96,08	96,25	96,37	96,43	96,45	96,41	96,33	96,19	96,00	95,77	95,48
<b>4,00</b>	91,78	92,43	93,02	93,57	94,06	94,50	94,89	95,24	95,53	95,77	95,96	96,09	96,18	96,22	96,21	96,14	96,03	95,86	95,65	95,38	95,06
$C_{NH_4OH}$ , МОЛЬ $C_{NH_4Cl}$ , МОЛЬ	<b>2,00</b>	<b>2,10</b>	<b>2,20</b>	<b>2,30</b>	<b>2,40</b>	<b>2,50</b>	<b>2,60</b>	<b>2,70</b>	<b>2,80</b>	<b>2,90</b>	<b>3,00</b>	<b>3,10</b>	<b>3,20</b>	<b>3,30</b>	<b>3,40</b>	<b>3,50</b>	<b>3,60</b>	<b>3,70</b>	<b>3,80</b>	<b>3,90</b>	<b>4,00</b>

Таблица 2 – Значения целевой функции при Ж:Т=15

<b>2,00</b>	89,59	90,09	90,57	91,03	91,45	91,86	92,24	92,59	92,92	93,22	93,50	93,75	93,98	94,18	94,36	94,52	94,64	94,75	94,83	94,88	94,91
<b>2,20</b>	90,00	90,49	90,96	91,40	91,82	92,22	92,59	92,93	93,25	93,54	93,81	94,05	94,27	94,47	94,64	94,78	94,90	94,99	95,06	95,10	95,12
<b>2,40</b>	90,39	90,88	91,33	91,77	92,18	92,56	92,92	93,26	93,57	93,85	94,11	94,34	94,55	94,74	94,90	95,03	95,14	95,22	95,28	95,32	95,33
<b>2,60</b>	90,77	91,25	91,70	92,12	92,52	92,90	93,25	93,57	93,87	94,15	94,40	94,62	94,82	95,00	95,15	95,27	95,37	95,44	95,49	95,52	95,52
<b>2,80</b>	91,14	91,61	92,05	92,46	92,85	93,22	93,56	93,87	94,16	94,43	94,67	94,89	95,08	95,24	95,38	95,50	95,59	95,65	95,69	95,71	95,70
<b>3,00</b>	91,50	91,96	92,39	92,79	93,17	93,53	93,86	94,17	94,45	94,70	94,93	95,14	95,32	95,48	95,61	95,71	95,79	95,85	95,88	95,89	95,87
<b>3,20</b>	91,85	92,29	92,71	93,11	93,48	93,83	94,15	94,44	94,72	94,96	95,18	95,38	95,55	95,70	95,82	95,92	95,99	96,03	96,05	96,05	96,02
<b>3,40</b>	92,18	92,62	93,03	93,41	93,78	94,11	94,43	94,71	94,97	95,21	95,42	95,61	95,77	95,91	96,02	96,11	96,17	96,21	96,22	96,20	96,17
<b>3,60</b>	92,50	92,93	93,33	93,71	94,06	94,39	94,69	94,97	95,22	95,45	95,65	95,83	95,98	96,11	96,21	96,29	96,34	96,37	96,37	96,35	96,30
<b>3,80</b>	92,81	93,23	93,62	93,99	94,33	94,65	94,94	95,21	95,45	95,67	95,86	96,03	96,17	96,29	96,39	96,45	96,50	96,51	96,51	96,47	96,42
<b>4,00</b>	93,11	93,52	93,90	94,26	94,59	94,90	95,18	95,44	95,67	95,88	96,07	96,22	96,36	96,47	96,55	96,61	96,64	96,65	96,63	96,59	96,52
$C_{NH_4OH}$ , МОЛЬ $C_{NH_4Cl}$ , МОЛЬ	<b>2,00</b>	<b>2,10</b>	<b>2,20</b>	<b>2,30</b>	<b>2,40</b>	<b>2,50</b>	<b>2,60</b>	<b>2,70</b>	<b>2,80</b>	<b>2,90</b>	<b>3,00</b>	<b>3,10</b>	<b>3,20</b>	<b>3,30</b>	<b>3,40</b>	<b>3,50</b>	<b>3,60</b>	<b>3,70</b>	<b>3,80</b>	<b>3,90</b>	<b>4,00</b>

Таблица 3 – Значения целевой функции при Ж:Т=20

<b>2,00</b>	92,70	92,90	93,10	93,28	93,45	93,61	93,75	93,89	94,01	94,12	94,22	94,31	94,39	94,45	94,51	94,55	94,58	94,60	94,60	94,60	94,58
<b>2,20</b>	92,71	92,91	93,10	93,27	93,43	93,58	93,72	93,84	93,96	94,06	94,15	94,23	94,30	94,36	94,40	94,44	94,46	94,47	94,47	94,45	94,43
<b>2,40</b>	92,79	92,98	93,15	93,32	93,47	93,61	93,74	93,86	93,97	94,06	94,14	94,21	94,27	94,32	94,36	94,38	94,40	94,40	94,39	94,37	94,33
<b>2,60</b>	92,92	93,10	93,27	93,42	93,57	93,70	93,82	93,93	94,03	94,12	94,19	94,25	94,30	94,34	94,37	94,39	94,39	94,39	94,37	94,34	94,29
<b>2,80</b>	93,11	93,28	93,44	93,59	93,72	93,85	93,96	94,06	94,15	94,23	94,29	94,35	94,39	94,42	94,44	94,45	94,45	94,43	94,40	94,36	94,31
<b>3,00</b>	93,36	93,52	93,67	93,81	93,94	94,05	94,16	94,25	94,33	94,40	94,46	94,50	94,54	94,56	94,57	94,57	94,56	94,53	94,50	94,45	94,39
<b>3,20</b>	93,66	93,81	93,96	94,09	94,21	94,31	94,41	94,49	94,56	94,63	94,67	94,71	94,74	94,75	94,75	94,74	94,72	94,69	94,65	94,59	94,52
<b>3,40</b>	94,02	94,17	94,30	94,42	94,53	94,63	94,72	94,79	94,86	94,91	94,95	94,98	95,00	95,00	95,00	94,98	94,95	94,91	94,85	94,79	94,71
<b>3,60</b>	94,44	94,58	94,70	94,81	94,92	95,01	95,09	95,15	95,21	95,25	95,28	95,30	95,31	95,31	95,29	95,27	95,23	95,18	95,12	95,05	94,96
<b>3,80</b>	94,91	95,04	95,16	95,26	95,36	95,44	95,51	95,57	95,62	95,65	95,67	95,69	95,69	95,67	95,65	95,62	95,57	95,51	95,44	95,36	95,27
<b>4,00</b>	95,45	95,57	95,68	95,77	95,86	95,93	95,99	96,04	96,08	96,11	96,12	96,13	96,12	96,10	96,07	96,02	95,97	95,90	95,82	95,73	95,63
$C_{NH_4OH}$ , МОЛЬ $C_{NH_4Cl}$ , МОЛЬ	<b>2,00</b>	<b>2,10</b>	<b>2,20</b>	<b>2,30</b>	<b>2,40</b>	<b>2,50</b>	<b>2,60</b>	<b>2,70</b>	<b>2,80</b>	<b>2,90</b>	<b>3,00</b>	<b>3,10</b>	<b>3,20</b>	<b>3,30</b>	<b>3,40</b>	<b>3,50</b>	<b>3,60</b>	<b>3,70</b>	<b>3,80</b>	<b>3,90</b>	<b>4,00</b>

Таблица 4 – Значения целевой функции при концентрации аммиака 2 моль

<b>10,00</b>	80,75	81,64	82,48	83,28	84,03	84,73	85,39	86,01	86,58	87,10	87,58	88,01	88,40	88,74	89,04	89,29	89,50	89,66	89,77	89,84	89,87
<b>11,00</b>	82,89	83,74	84,54	85,30	86,01	86,68	87,30	87,88	88,41	88,89	89,33	89,73	90,08	90,38	90,64	90,85	91,02	91,14	91,22	91,25	91,24
<b>12,00</b>	84,81	85,62	86,39	87,11	87,78	88,41	88,99	89,53	90,02	90,47	90,87	91,23	91,54	91,80	92,02	92,20	92,33	92,41	92,45	92,44	92,39
<b>13,00</b>	86,52	87,29	88,02	88,70	89,33	89,92	90,47	90,96	91,42	91,83	92,19	92,51	92,78	93,01	93,19	93,32	93,42	93,46	93,46	93,42	93,33
<b>14,00</b>	88,01	88,74	89,43	90,07	90,67	91,22	91,72	92,18	92,60	92,97	93,29	93,57	93,81	93,99	94,14	94,23	94,29	94,29	94,26	94,17	94,04
<b>15,00</b>	89,28	89,97	90,62	91,22	91,78	92,29	92,76	93,18	93,56	93,89	94,18	94,42	94,61	94,76	94,87	94,93	94,94	94,91	94,83	94,71	94,54
<b>16,00</b>	90,33	90,99	91,60	92,16	92,68	93,15	93,58	93,97	94,31	94,60	94,85	95,05	95,20	95,32	95,38	95,40	95,38	95,31	95,19	95,03	94,83
<b>17,00</b>	91,17	91,78	92,36	92,88	93,36	93,80	94,19	94,53	94,83	95,09	95,30	95,46	95,58	95,65	95,68	95,66	95,60	95,49	95,34	95,14	94,89
<b>18,00</b>	91,78	92,36	92,90	93,38	93,83	94,22	94,58	94,88	95,14	95,36	95,53	95,65	95,73	95,77	95,76	95,70	95,60	95,45	95,26	95,02	94,74
<b>19,00</b>	92,19	92,73	93,22	93,67	94,07	94,43	94,75	95,01	95,24	95,41	95,55	95,63	95,67	95,67	95,62	95,53	95,39	95,20	94,97	94,69	94,37
<b>20,00</b>	92,37	92,87	93,33	93,74	94,10	94,42	94,70	94,93	95,11	95,25	95,34	95,39	95,40	95,35	95,26	95,13	94,95	94,73	94,46	94,15	93,79
Ж:Т $C_{NH_4Cl}$ , МОЛЬ	<b>2,00</b>	<b>2,10</b>	<b>2,20</b>	<b>2,30</b>	<b>2,40</b>	<b>2,50</b>	<b>2,60</b>	<b>2,70</b>	<b>2,80</b>	<b>2,90</b>	<b>3,00</b>	<b>3,10</b>	<b>3,20</b>	<b>3,30</b>	<b>3,40</b>	<b>3,50</b>	<b>3,60</b>	<b>3,70</b>	<b>3,80</b>	<b>3,90</b>	<b>4,00</b>

Таблица 5 – Значения целевой функции при концентрации аммиака 3 моль

<b>10,00</b>	89,24	89,85	90,42	90,97	91,48	91,96	92,41	92,82	93,21	93,56	93,88	94,16	94,42	94,64	94,83	94,99	95,11	95,20	95,26	95,29	95,29
<b>11,00</b>	89,80	90,39	90,95	91,47	91,96	92,43	92,85	93,25	93,61	93,95	94,24	94,51	94,75	94,95	95,12	95,26	95,36	95,43	95,47	95,48	95,46
<b>12,00</b>	90,31	90,88	91,42	91,92	92,39	92,84	93,25	93,62	93,97	94,28	94,56	94,81	95,02	95,20	95,35	95,47	95,56	95,61	95,63	95,62	95,58
<b>13,00</b>	90,76	91,31	91,83	92,32	92,77	93,19	93,58	93,94	94,27	94,56	94,82	95,05	95,24	95,40	95,54	95,63	95,70	95,73	95,74	95,70	95,64
<b>14,00</b>	91,16	91,69	92,19	92,66	93,10	93,50	93,87	94,21	94,51	94,78	95,02	95,23	95,41	95,55	95,66	95,74	95,79	95,80	95,79	95,74	95,65
<b>15,00</b>	91,51	92,02	92,50	92,95	93,37	93,75	94,10	94,42	94,70	94,96	95,18	95,37	95,52	95,65	95,74	95,80	95,83	95,82	95,78	95,71	95,61
<b>16,00</b>	91,81	92,30	92,76	93,19	93,58	93,95	94,28	94,58	94,84	95,08	95,28	95,45	95,58	95,69	95,76	95,80	95,81	95,78	95,73	95,64	95,52
<b>17,00</b>	92,05	92,52	92,96	93,37	93,75	94,09	94,40	94,68	94,93	95,14	95,32	95,47	95,59	95,68	95,73	95,75	95,74	95,69	95,62	95,51	95,37
<b>18,00</b>	92,24	92,69	93,11	93,50	93,86	94,18	94,47	94,73	94,96	95,16	95,32	95,45	95,55	95,61	95,65	95,65	95,61	95,55	95,46	95,33	95,17
<b>19,00</b>	92,37	92,81	93,21	93,58	93,91	94,22	94,49	94,73	94,94	95,11	95,26	95,37	95,45	95,49	95,51	95,49	95,44	95,35	95,24	95,09	94,91
<b>20,00</b>	92,45	92,87	93,25	93,60	93,92	94,20	94,46	94,68	94,86	95,02	95,14	95,24	95,29	95,32	95,32	95,28	95,21	95,10	94,97	94,80	94,60
Ж:Т C <sub>NH4Cl</sub> , МОЛЬ	<b>2,00</b>	<b>2,10</b>	<b>2,20</b>	<b>2,30</b>	<b>2,40</b>	<b>2,50</b>	<b>2,60</b>	<b>2,70</b>	<b>2,80</b>	<b>2,90</b>	<b>3,00</b>	<b>3,10</b>	<b>3,20</b>	<b>3,30</b>	<b>3,40</b>	<b>3,50</b>	<b>3,60</b>	<b>3,70</b>	<b>3,80</b>	<b>3,90</b>	<b>4,00</b>

Таблица 6 – Значения целевой функции при концентрации аммиака 4 моль

<b>10,00</b>	92,10	92,39	92,67	92,95	93,21	93,46	93,71	93,94	94,17	94,38	94,59	94,78	94,97	95,15	95,31	95,47	95,62	95,76	95,89	96,00	96,11
<b>11,00</b>	92,51	92,79	93,05	93,31	93,55	93,79	94,01	94,23	94,44	94,63	94,82	95,00	95,16	95,32	95,47	95,61	95,74	95,86	95,97	96,07	96,16
<b>12,00</b>	92,91	93,17	93,41	93,65	93,87	94,09	94,30	94,50	94,68	94,86	95,03	95,19	95,34	95,48	95,61	95,73	95,84	95,94	96,03	96,11	96,19
<b>13,00</b>	93,29	93,53	93,75	93,97	94,18	94,38	94,57	94,75	94,91	95,07	95,22	95,37	95,50	95,62	95,73	95,83	95,92	96,01	96,08	96,14	96,19
<b>14,00</b>	93,65	93,87	94,08	94,27	94,46	94,64	94,81	94,98	95,13	95,27	95,40	95,52	95,63	95,74	95,83	95,91	95,99	96,05	96,10	96,15	96,18
<b>15,00</b>	93,99	94,19	94,38	94,56	94,73	94,89	95,04	95,19	95,32	95,44	95,56	95,66	95,75	95,84	95,91	95,98	96,03	96,08	96,11	96,14	96,16
<b>16,00</b>	94,31	94,49	94,66	94,83	94,98	95,12	95,26	95,38	95,49	95,60	95,69	95,78	95,85	95,92	95,97	96,02	96,06	96,08	96,10	96,11	96,11
<b>17,00</b>	94,61	94,78	94,93	95,08	95,21	95,33	95,45	95,55	95,65	95,74	95,81	95,88	95,93	95,98	96,02	96,05	96,07	96,07	96,07	96,06	96,04
<b>18,00</b>	94,90	95,04	95,18	95,30	95,42	95,53	95,62	95,71	95,79	95,85	95,91	95,96	96,00	96,03	96,05	96,05	96,05	96,04	96,02	96,00	95,96
<b>19,00</b>	95,17	95,29	95,41	95,52	95,61	95,70	95,78	95,85	95,90	95,95	95,99	96,02	96,04	96,05	96,05	96,04	96,02	96,00	95,96	95,91	95,85
<b>20,00</b>	95,41	95,52	95,62	95,71	95,79	95,86	95,91	95,96	96,00	96,03	96,06	96,07	96,07	96,06	96,04	96,01	95,98	95,93	95,87	95,81	95,73
Ж:Т C <sub>NH4Cl</sub> , МОЛЬ	<b>2,00</b>	<b>2,10</b>	<b>2,20</b>	<b>2,30</b>	<b>2,40</b>	<b>2,50</b>	<b>2,60</b>	<b>2,70</b>	<b>2,80</b>	<b>2,90</b>	<b>3,00</b>	<b>3,10</b>	<b>3,20</b>	<b>3,30</b>	<b>3,40</b>	<b>3,50</b>	<b>3,60</b>	<b>3,70</b>	<b>3,80</b>	<b>3,90</b>	<b>4,00</b>

Таблица 7 – Значения целевой функции при концентрации аммиака 2 моль

<b>10,00</b>	81,01	81,69	82,36	83,02	83,67	84,32	84,95	85,58	86,20	86,81	87,41	88,01	88,59	89,17	89,74	90,30	90,85	91,40	91,93	92,46	92,98
<b>11,00</b>	82,57	83,19	83,81	84,41	85,01	85,60	86,18	86,75	87,31	87,86	88,41	88,95	89,48	90,00	90,51	91,02	91,52	92,00	92,48	92,95	93,42
<b>12,00</b>	84,06	84,62	85,18	85,73	86,27	86,80	87,33	87,84	88,35	88,85	89,34	89,82	90,29	90,76	91,22	91,67	92,11	92,54	92,96	93,38	93,78
<b>13,00</b>	85,47	85,98	86,48	86,97	87,46	87,94	88,40	88,86	89,31	89,76	90,19	90,62	91,04	91,44	91,85	92,24	92,62	93,00	93,37	93,73	94,08
<b>14,00</b>	86,81	87,26	87,71	88,15	88,58	89,00	89,41	89,81	90,21	90,59	90,97	91,34	91,70	92,06	92,40	92,74	93,07	93,39	93,70	94,00	94,30
<b>15,00</b>	88,08	88,48	88,86	89,25	89,62	89,98	90,34	90,69	91,02	91,36	91,68	91,99	92,30	92,60	92,88	93,17	93,44	93,70	93,96	94,21	94,44
<b>16,00</b>	89,27	89,61	89,95	90,27	90,59	90,90	91,20	91,49	91,77	92,04	92,31	92,57	92,82	93,06	93,29	93,52	93,74	93,94	94,14	94,33	94,52
<b>17,00</b>	90,39	90,68	90,95	91,22	91,48	91,74	91,98	92,21	92,44	92,66	92,87	93,07	93,27	93,45	93,63	93,80	93,96	94,11	94,25	94,39	94,52
<b>18,00</b>	91,44	91,67	91,89	92,10	92,31	92,50	92,69	92,87	93,04	93,20	93,36	93,50	93,64	93,77	93,89	94,01	94,11	94,21	94,29	94,37	94,44
<b>19,00</b>	92,41	92,58	92,75	92,91	93,06	93,20	93,33	93,45	93,57	93,67	93,77	93,86	93,94	94,02	94,08	94,14	94,19	94,23	94,26	94,28	94,30
<b>20,00</b>	93,31	93,43	93,54	93,64	93,73	93,82	93,89	93,96	94,02	94,07	94,11	94,15	94,17	94,19	94,20	94,20	94,19	94,18	94,15	94,12	94,08
Ж:Т С <sub>НН4С1</sub> , МОЛЬ	<b>2,00</b>	<b>2,10</b>	<b>2,20</b>	<b>2,30</b>	<b>2,40</b>	<b>2,50</b>	<b>2,60</b>	<b>2,70</b>	<b>2,80</b>	<b>2,90</b>	<b>3,00</b>	<b>3,10</b>	<b>3,20</b>	<b>3,30</b>	<b>3,40</b>	<b>3,50</b>	<b>3,60</b>	<b>3,70</b>	<b>3,80</b>	<b>3,90</b>	<b>4,00</b>

Таблица 8 – Значения целевой функции при концентрации аммиака 3 моль

<b>10,00</b>	90,81	91,13	91,44	91,73	92,01	92,27	92,51	92,73	92,94	93,13	93,30	93,46	93,59	93,72	93,82	93,91	93,98	94,03	94,07	94,09	94,09
<b>11,00</b>	91,41	91,74	92,04	92,33	92,60	92,86	93,10	93,32	93,52	93,71	93,88	94,03	94,17	94,29	94,39	94,48	94,54	94,60	94,63	94,65	94,65
<b>12,00</b>	91,94	92,26	92,56	92,85	93,12	93,37	93,61	93,83	94,03	94,21	94,38	94,53	94,66	94,78	94,88	94,96	95,03	95,08	95,11	95,12	95,12
<b>13,00</b>	92,38	92,70	93,00	93,29	93,55	93,80	94,04	94,25	94,45	94,63	94,80	94,95	95,08	95,19	95,29	95,37	95,43	95,48	95,51	95,52	95,52
<b>14,00</b>	92,75	93,06	93,36	93,64	93,91	94,16	94,39	94,60	94,80	94,98	95,14	95,29	95,41	95,53	95,62	95,70	95,76	95,80	95,83	95,84	95,83
<b>15,00</b>	93,03	93,35	93,64	93,92	94,18	94,43	94,66	94,87	95,06	95,24	95,40	95,54	95,67	95,78	95,87	95,95	96,00	96,05	96,07	96,08	96,07
<b>16,00</b>	93,24	93,55	93,84	94,12	94,38	94,62	94,85	95,06	95,25	95,42	95,58	95,72	95,84	95,95	96,04	96,11	96,17	96,21	96,23	96,23	96,22
<b>17,00</b>	93,36	93,67	93,96	94,24	94,49	94,73	94,96	95,16	95,35	95,52	95,68	95,82	95,94	96,04	96,13	96,20	96,25	96,29	96,31	96,31	96,30
<b>18,00</b>	93,41	93,71	94,00	94,27	94,53	94,77	94,99	95,19	95,38	95,55	95,70	95,84	95,95	96,06	96,14	96,21	96,26	96,29	96,31	96,31	96,29
<b>19,00</b>	93,37	93,68	93,96	94,23	94,48	94,72	94,94	95,14	95,32	95,49	95,64	95,77	95,89	95,99	96,07	96,14	96,18	96,22	96,23	96,23	96,21
<b>20,00</b>	93,26	93,56	93,84	94,11	94,36	94,59	94,81	95,01	95,19	95,35	95,50	95,63	95,74	95,84	95,92	95,98	96,03	96,06	96,07	96,06	96,04
Ж:Т С <sub>НН4С1</sub> , МОЛЬ	<b>2,00</b>	<b>2,10</b>	<b>2,20</b>	<b>2,30</b>	<b>2,40</b>	<b>2,50</b>	<b>2,60</b>	<b>2,70</b>	<b>2,80</b>	<b>2,90</b>	<b>3,00</b>	<b>3,10</b>	<b>3,20</b>	<b>3,30</b>	<b>3,40</b>	<b>3,50</b>	<b>3,60</b>	<b>3,70</b>	<b>3,80</b>	<b>3,90</b>	<b>4,00</b>

Таблица 9 – Значения целевой функции при концентрации аммиака 4 моль

<b>10,00</b>	89,57	90,06	90,54	91,00	91,45	91,88	92,30	92,70	93,08	93,45	93,80	94,14	94,45	94,76	95,05	95,32	95,57	95,81	96,03	96,24	96,43
<b>11,00</b>	90,70	91,16	91,60	92,03	92,44	92,84	93,21	93,58	93,93	94,26	94,57	94,87	95,15	95,42	95,67	95,91	96,13	96,33	96,52	96,69	96,85
<b>12,00</b>	91,69	92,12	92,53	92,92	93,29	93,65	93,99	94,32	94,63	94,93	95,21	95,47	95,72	95,95	96,17	96,36	96,55	96,72	96,87	97,00	97,12
<b>13,00</b>	92,55	92,94	93,31	93,67	94,01	94,33	94,64	94,93	95,21	95,46	95,71	95,94	96,15	96,34	96,52	96,68	96,83	96,96	97,08	97,18	97,26
<b>14,00</b>	93,28	93,63	93,97	94,28	94,59	94,88	95,15	95,40	95,64	95,86	96,07	96,26	96,44	96,60	96,74	96,87	96,98	97,08	97,15	97,22	97,27
<b>15,00</b>	93,87	94,18	94,48	94,76	95,03	95,28	95,52	95,74	95,94	96,13	96,30	96,46	96,59	96,72	96,83	96,92	96,99	97,05	97,09	97,12	97,13
<b>16,00</b>	94,32	94,60	94,86	95,11	95,34	95,56	95,75	95,94	96,11	96,26	96,39	96,51	96,61	96,70	96,77	96,83	96,87	96,89	96,90	96,89	96,87
<b>17,00</b>	94,63	94,88	95,11	95,32	95,51	95,69	95,85	96,00	96,13	96,25	96,35	96,43	96,50	96,55	96,59	96,60	96,61	96,60	96,57	96,52	96,46
<b>18,00</b>	94,81	95,02	95,21	95,39	95,55	95,69	95,82	95,93	96,03	96,10	96,17	96,22	96,25	96,26	96,26	96,24	96,21	96,16	96,10	96,02	95,92
<b>19,00</b>	94,86	95,03	95,19	95,32	95,45	95,56	95,65	95,72	95,78	95,82	95,85	95,86	95,86	95,84	95,80	95,75	95,68	95,60	95,49	95,38	95,25
<b>20,00</b>	94,77	94,90	95,02	95,12	95,21	95,28	95,34	95,38	95,40	95,41	95,40	95,38	95,33	95,28	95,21	95,12	95,01	94,89	94,75	94,60	94,43
Ж:Т C <sub>NH4Cl</sub> , МОЛЬ	<b>2,00</b>	<b>2,10</b>	<b>2,20</b>	<b>2,30</b>	<b>2,40</b>	<b>2,50</b>	<b>2,60</b>	<b>2,70</b>	<b>2,80</b>	<b>2,90</b>	<b>3,00</b>	<b>3,10</b>	<b>3,20</b>	<b>3,30</b>	<b>3,40</b>	<b>3,50</b>	<b>3,60</b>	<b>3,70</b>	<b>3,80</b>	<b>3,90</b>	<b>4,00</b>