

Металлургия цинка

Свойства цинка



- Химический символ - **Zn**
- Атомная масса – **65,39**
- Плотность – **7,1 кг/дм³**
- Плотность вблизи T плавления – **6,0 кг/дм³**
- Температура плавления – **419 °C**
- Температура кипения – **906 °C**
- Цвет – **синева́то-бе́лый**



- Теплопроводность цинка составляет 24,2 %, электропроводность 27,9 % соответственно от тепло- и электропроводности серебра.
- В холодном состоянии цинк ломок и не прокатывается. При 100-150 °C цинк делается пластичным и его можно прокатывать в тонкие листы, а при температуре 250 °C цинк делается хрупким.
- Во влажном воздухе или воде, содержащей углекислоту и кислород, поверхность цинка покрывается пленкой $ZnCO_3 \times 3Zn(OH)_2$. Она хорошо предохраняет слиток от дальнейшего окисления.

Свойства цинка

- Цинк имеет высокое сродство к кислороду. Однако при нормальных условиях он отличается высокой коррозионной стойкостью. Это свойство цинка широко используется в технике для нанесения антикоррозионных покрытий (цинкование) главным образом на железные изделия (например, при изготовлении кровельного железа)
- ZnO - трудно восстановимый оксид: его восстановление до металла возможно при температурах выше 1000 °С в атмосфере, практически полностью состоящей из СО. Оксид цинка плавится при температуре около 2000 °С.
- Большое практическое значение для металлургии имеет также сульфид цинка ZnS с температурой плавления 1650°С.
- В разбавленных кислотах цинк растворяется с выделением водорода и образованием соответствующих солей. Щелочи растворяют цинк с образованием цинкатов.
- Цинк - типичный электроотрицательный металл ($E = - 0,763$ В). Он вытесняет медь, никель, кобальт, свинец, олово и благородные металлы из растворов. Это свойство цинка широко используют в металлургической практике для цементационного выделения ряда металлов из растворов.
- С другими металлами цинк образует ряд промышленно важных сплавов - литейные сплавы, латуни, бронзы и др.

Применение цинка

- Цинк находит широкое применение как в промышленности, так и в быту. В свободном металлическом виде он применяется для оцинкования железных, стальных и чугунных изделий (листов, труб и др.).
- Значительную часть цинка употребляют в виде сплавов с медью (латунь), с медью и оловом (бронза), с медью и никелем (мельхиор) и др. Все эти сплавы идут на изготовление различных деталей в машиностроении.
- Металлический цинк применяется также в металлургии свинца для осуществления процесса обессеребрения свинца и в металлургии золота и серебра – для цементации золота и серебра из их цианистых растворов.

Структура потребления , %

Цинкование	25 - 40
Литейные сплавы	25 – 40
Латуни и бронзы	10 - 30
Цинковый прокат	5 - 10
Окись цинка	3 - 10
Прочие потребители	3 - 8

Минералы и руды цинка

Цинк встречается в рудах главным образом в виде соединений с серой или кислородом.

Основные минералы цинка:

- ZnS – сфалерит (цинковая обманка), содержит 67,1 % цинка;
- ZnS – вюртцит (высокотемпературная модификация);
- $nZnS \times mFeS$ – марматит, содержит более 60 % цинка;
- ZnO – цинкит, содержит 80,3 % цинка;
- $ZnCO_3$ – смитсонит, содержит 64,8 % ZnO ;

Цинковые руды классифицируют на сульфидные, в которых цинк содержится в сульфидной форме, и окисленные, содержащие оксидные соединения цинка. Наиболее распространены в природе сульфидные руды, в которых цинк находится, главным образом, в виде сфалерита.

Цинк обычно не образует самостоятельных руд, а входит в состав сульфидных полиметаллических свинцово-цинковых, медно-свинцово-цинковых и медно-цинковых руд, имеющих наибольшее промышленное значение.

В сульфидных полиметаллических рудах содержание цинка обычно составляет 1-3 %. Эти руды имеют сложный состав. В настоящее время из них извлекают до 17 элементов (Cu, Cd, S, Au, Ag, Hg, Ga, In, Tl, Se, Te и др.).

Цинковые концентраты селективного флотационного обогащения содержат, %:
48-60 Zn; 1,5-2,5 Pb; 1-3 Cu; до 0,25 Cd; 3-10 Fe; 30-38 S; до 10 пустой породы (SiO_2 , CaO, Al_2O_3 и др.).

Минералы и руды цинка

- Основные месторождения цинксо­дер­жащих руд в России расположены в районах Урала, Северного Кавказа, Дальнего Востока, Красноярского края, Забайкалья.
- Отечественные свинцово-цинковые и полиметаллические руды относительно тонко вкрапленные, с пониженным содержанием свинца и цинка и относительно высоким содержанием меди и пирита. Для их обогащения обычно применяют методы селективной и коллективно-селективной флотации с получением свинцовых, цинковых, медных, пиритных концентратов и отвальных хвостов.

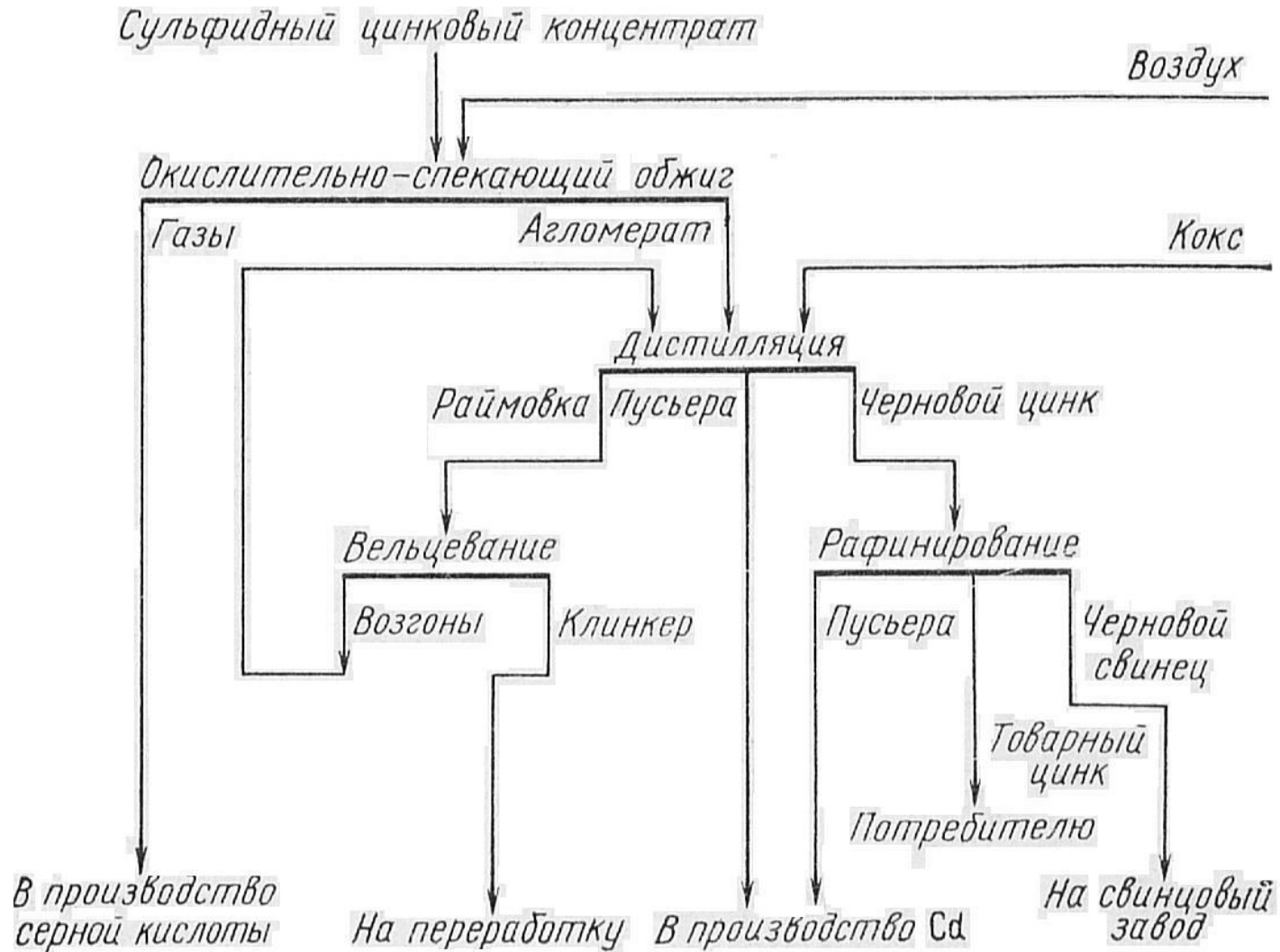
Технологические схемы получения цинка

- Технология получения цинка из сульфидных концентратов в самом общем виде сводится к отдельному окислению сульфида цинка и восстановлению оксида цинка до металла. В промышленности окисление ZnS с получением ZnO проводят пирометаллургическим способом в газовой (воздушной) среде при высоких температурах. Восстановление цинка из оксида проводят пирометаллургическим или гидрометаллургическим способом. В зависимости от способа восстановления ZnO различают **пирометаллургическую (дистилляционный способ)** и **гидрометаллургическую (электролитический способ)** схемы получения цинка.
- Исторически первым способом переработки цинкового сырья был пирометаллургический. Технология способа и его аппаратное оформление связаны с особенностями высокотемпературного восстановления цинка из оксида, возгонкой (дистилляцией) и последующей конденсацией паров металлического цинка. Дистилляционный способ начали применять еще в древности для переработки окисленных руд.
- И только после того, как были получены достаточно богатые и относительно чистые по содержанию примесей концентраты (начало XX века), гидрометаллургический способ позволил достигнуть высоких технологических показателей, обеспечивших за короткий срок его широкое распространение.

Способы переработки цинковых концентратов

- Переработку цинковых концентратов в настоящее время осуществляют двумя методами: **пиromеталлургическим** (дистилляционным) и **гидрометаллургическим**.
- Пиromеталлургическое производство цинка основано на использовании высокой летучести его в металлическом состоянии при 1000-1200°C. Большинство металлов-спутников в условиях восстановления и возгонки цинка остаются в твердой фазе.
- В основе пиromеталлургического способа лежит процесс **восстановления** оксида цинка при 1000 - 1100°C, т. е. при температуре выше точки кипения металлического цинка, что обеспечивает выделение его в момент образования в парообразном состоянии и **возгонку** (дистилляцию) в виде паров:
$$\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn}_{\text{пар}} + \text{CO}_2$$
- Пары цинка в дальнейшем конденсируют. Получение жидкого цинка дистилляцией возможно только в условиях сильно восстановительной атмосферы и полной герметизации применяемой аппаратуры.
- Пиromеталлургический способ применяют с момента возникновения цинкового производства. Доля выпуска цинка этим способом из года в год сокращается и в настоящее время составляет не более 20 %.

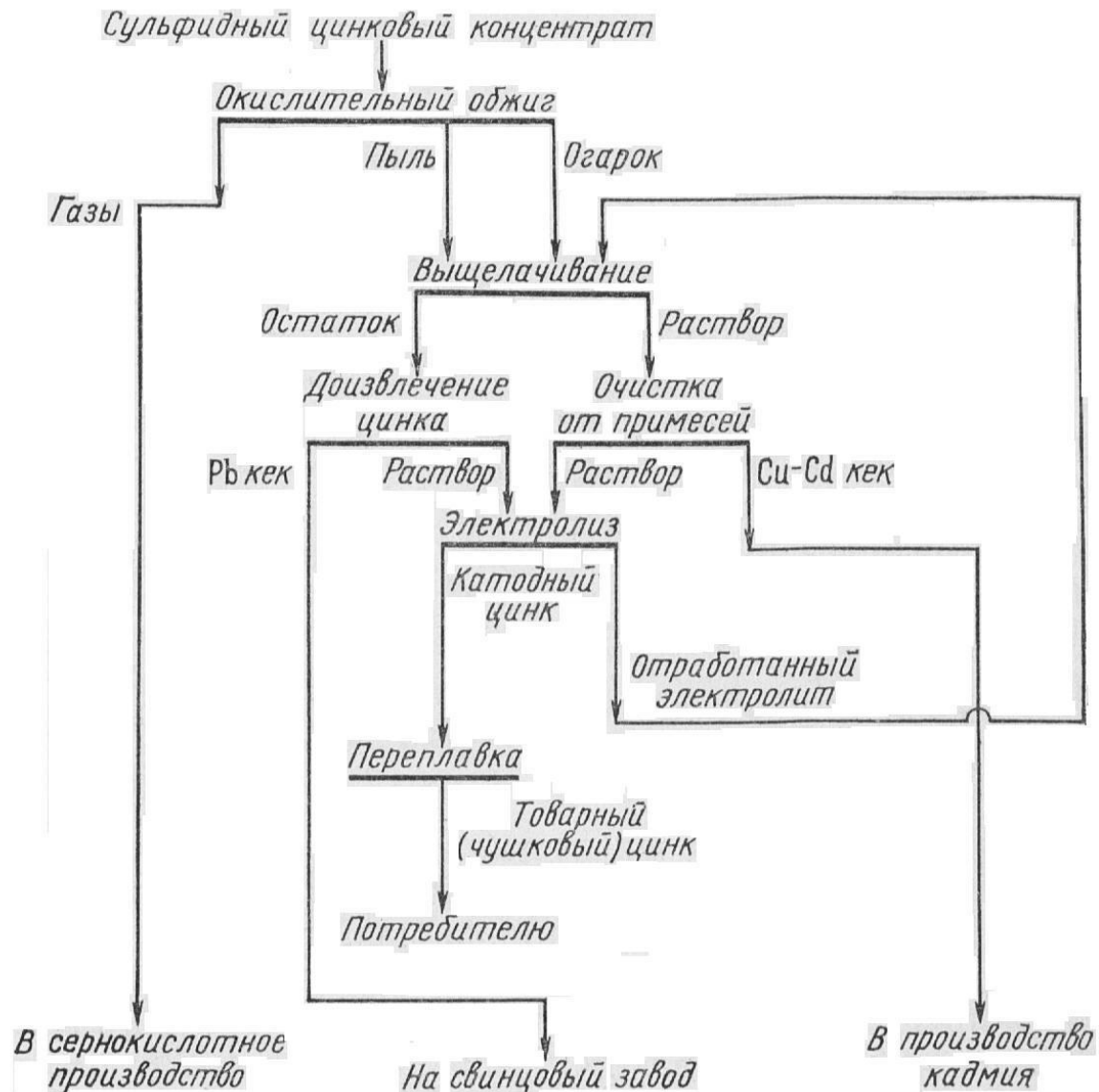
Технологическая схема переработки сульфидных цинковых концентратов (пирометаллургия)



Способы переработки цинковых концентратов

- Гидрометаллургический способ является в настоящее время основным. Широкое распространение гидрометаллургии при производстве цинка обусловлено ее значительными **преимуществами** по сравнению с дистилляцией. К ним относятся:
 - 1) более высокое извлечение цинка и сопутствующих элементов;
 - 2) более высокая комплексность использования сырья;
 - 3) высокое качество цинка;
 - 4) высокая механизация трудоемких процессов
- По этому способу цинк выщелачивают (растворяют) раствором серной кислоты из предварительно обожженного концентрата (огарка). При **выщелачивании** цинк переходит в раствор в виде сернокислого цинка по реакции:
$$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- Качество получаемого электролитическим осаждением цинка зависит от чистоты раствора. Поэтому перед электролизом раствор **очищают от примесей**.
- Процесс **электролитического осаждения** цинка из очищенного раствора (электролита) протекает по следующей суммарной реакции:
$$\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{O}_2$$
- Цинк при электролизе осаждается на катоде, а на аноде регенерируется серная кислота и выделяется кислород. Катодные осадки цинка переплавляют и разливают в слитки.

Технологическая схема переработки сульфидных цинковых концентратов (гидрометаллургия)

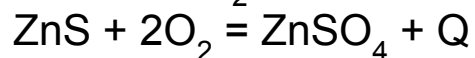
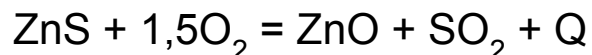


Пирометаллургический способ (обжиг)

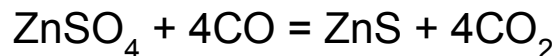
Обжиг цинковых концентратов перед дистилляцией преследует следующие **цели**:

- возможно более полное удаление серы (до 1 %) с переводом цинка и других металлов из сернистых соединений в оксидные;
- отгонка из концентратов свинца, кадмия, мышьяка, сурьмы и некоторых рассеянных элементов;
- получение крупных частиц или кусков с пористой структурой;

В ходе окислительного обжига происходит окисление сульфида цинка кислородом воздуха:



- Первая реакция наиболее интенсивно протекает при температуре свыше 800 °С, вторая - при 600-700 °С. При температуре шихты свыше 720 °С сульфат цинка ступенчато диссоциирует.
- Образование сульфата цинка недопустимо, так как в восстановительной атмосфере процесса дистилляции он вновь будет переходить в трудновосстановимый сульфид:



- Чтобы окислительный обжиг сульфидных концентратов проходил до образования оксидов (с максимальной десульфуризацией), необходимо поддерживать температуру не ниже 900 °С.

Пиromеталлургический способ (обжиг)

- В ходе обжига на поверхности зерен сульфида цинка образуется плотный слой оксида. Диффузия кислорода через слой оксида, увеличивающийся по мере окисления сульфида, затруднена, поэтому цинковые сульфидные концентраты обжигаются медленно. Другие сульфидные минералы в составе концентрата обычно способствуют ускорению обжига. Многие из них (FeS_2 , CuFeS_2 , CuS и др.) при нагревании диссоциируют, выделяя серу, некоторые улетучиваются (As_2S_3 , Sb_2S_3).
- Спекание огарка достигается в результате образования сравнительно легкоплавких силикатов железа, свинца и цинка. При температуре агломерирующего обжига практически все железо окисляется до магнетита Fe_3O_4 , поэтому ферритов тяжелых цветных металлов образуется мало.
- Все соединения цинка, как исходный сульфид, так и образующиеся при обжиге оксиды, ферриты и силикаты цинка, тугоплавки и, сплавляясь с легкоплавкими силикатами других металлов, повышают температуру плавления цементирующей фазы.
- Так как свинец и кадмий при дистилляции снижают прямой выход цинка в металл и ухудшают качество цинка, то в ряде случаев в шихту вводят хлористые соли, чтобы перевести свинец и кадмий в летучие хлориды и увеличить степень их отгонки из шихты при обжиге.

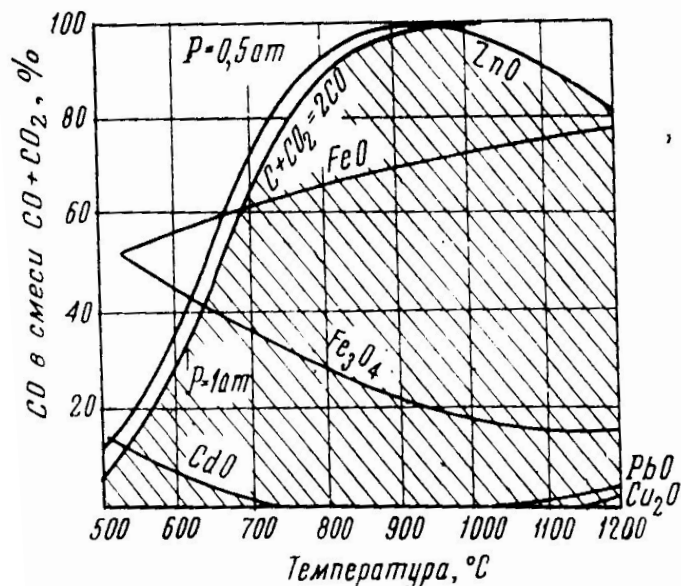
Пирометаллургический способ (обжиг)

- Выполнение указанных условий достигается в ходе окислительно-спекающего обжига, который чаще всего производят **в две стадии**: окислительный обжиг, на порошок **в печах кипящего слоя** (в огарке 2-8% S) и окислительно-спекающий обжиг **на агломерационных машинах** (0,5-1% S).
- Практика дистилляции показала, что при переработке пористой шихты процесс протекает быстрее и полнее. При агломерации благодаря большому избытку воздуха, хорошему отводу образующихся сернистых газов и высокой температуре процесса (1100-1200 °С) происходит интенсивное окисление сульфидов металлов до оксидов, и агломерат почти не содержит сульфатной серы.
- Агломерация придает шихте необходимые физические свойства (кусковатость, пористость, механическую прочность), но на спекательных машинах недостаточна степень десульфуризации, чтобы в один прием обжечь сульфидный концентрат.
- В первой стадии удаляют основное количество серы с получением газов, достаточно концентрированных по SO₂ (5-8 %), чтобы перерабатывать их на сернокислотной установке, во второй стадии производят спекание огарка окислительного обжига.

Дистилляция цинка

- Дистилляционный способ получения цинка основан на физико-химических свойствах самого цинка и его соединений. Оксид цинка восстанавливается до металла при температурах выше 950 °С, а при температуре 906 °С цинк кипит. Следовательно, цинк при восстановлении находится в парообразном состоянии в отличие от свинца, меди, железа и др. металлов. Вся пустая порода остается, как правило, в твердом остатке, называемом **раймовкой**.
- Цинк – трудно восстанавливаемый металл. Чтобы восстановить оксид цинка до металла требуется высокая концентрация оксида углерода в газах. Пары цинка могут окисляться диоксидом углерода, кислородом воздуха и парами воды. Вследствие этого восстановление ведут в закрытых сосудах. Шихта состоит из цинкового агломерата и богатых цинком оборотных материалов, к которым добавляют восстановитель в количестве 35-40 %. Восстановитель – антрацит (мелочь) или коксик.
- Оксид цинка восстанавливается оксидом углерода по реакции
$$\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn}_{\text{пар}} + \text{CO}_2$$
- Пары металлов направляют в конденсатор (500-600°С), где происходит их охлаждение и переход в жидкое состояние.

Дистилляция цинка



Из рисунка видно, что восстановление цинка из его оксида начинается при температурах около 1000 °C. Скорость восстановления оксида цинка является функцией реакции раскисления диоксида углерода



по которой CO непрерывно регенерируется, вследствие чего в восстановительной атмосфере поддерживается концентрация CO выше равновесной, что и обеспечивает течение первой реакции.

Для быстрого и полного раскисления диоксида углерода необходимы следующие условия:

- температура выше 1000 °C (в присутствии твердого углерода диоксид его не может существовать в этих условиях);
- избыток твердого углерода и притом большой активной поверхности;
- большая газопроницаемость шихты.

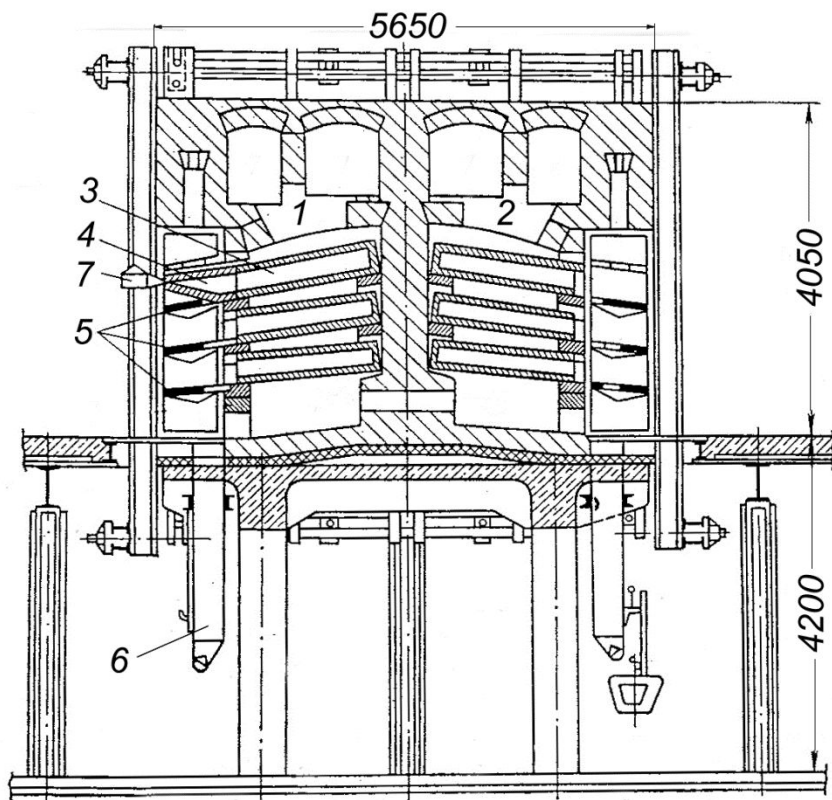
Конденсация цинковых паров

- Пары любой жидкости конденсируются прежде всего на каплях этой или другой жидкости, на поверхности твердых тел или пылинках, находящихся во взвешенном состоянии.
- В конденсаторе камерного типа пары цинка конденсируются на стенках в капли, стекающие вниз. Часть цинковых паров конденсируется на пылинках шихты, вынесенных из реторты газами, или на пылинках сажистого углерода, образующегося в самом конденсаторе за счет разложения оксида углерода при пониженных температурах ($2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$). Капли, конденсированные на пылинках, уносятся в пылеуловитель, где образуют тонкий слой пыли – *путьеру*. Очень мелкие капли цинка образуются в конденсаторе при быстром охлаждении паров цинка, поэтому конденсатор по своей конструкции (объем, форма, толщина стенок и др.) должен быть таким, чтобы пары цинка охлаждались не слишком быстро.
- Выход путьеры достигает 3-5 % от всего цинка. Еще больше пыли образуется в самом конденсаторе, где она собирается на поверхности жидкого цинка. В жидкий цинк удается сконденсировать лишь 70-75 % от всего цинка, а остальные 25-30 % образуют цинковую пыль, подлежащую повторной переработке.

Дистилляция цинка

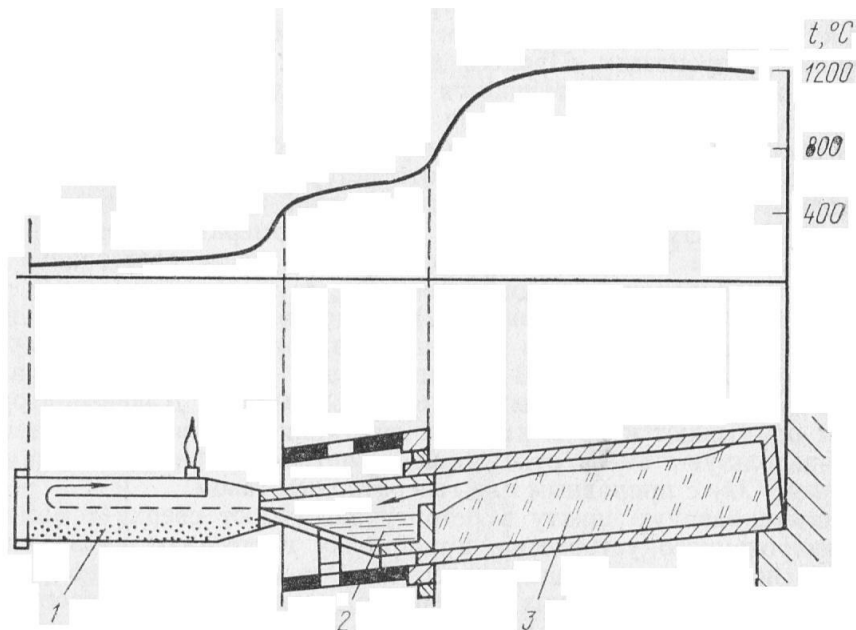
- Возможны несколько вариантов аппаратного оформления пирометаллургического способа получения цинка: **в горизонтальных и вертикальных ретортах, в шахтных и электрических печах**. Химизм процесса во всех случаях одинаков.
- Сущность процесса дистилляции в **горизонтальных ретортах** состоит в том, что окисленную руду или агломерат с добавкой восстановителя (мелкого кокса или угля, 35-45 % от веса агломерата) загружают в небольшие, горизонтально расположенные глиняные реторты, и нагревают до 1250-1300 °С.
- К устью реторты присоединен глиняный **конденсатор**, в котором охлаждаются и осаждаются в виде жидкого металла пары цинка, полученные при восстановлении оксида цинка в реторте. Часть паров, превращающихся при конденсации в пыль (путьера), выносятся в соединенный с конденсатором металлический лабиринтный пылеуловитель – **алонжу**, а часть осаждается на поверхности жидкого цинка в конденсаторе в виде полуокисленных дроссов.
- Реторты устанавливаются в дистилляционную печь. На цинковых заводах встречаются дистилляционные печи, включающие от 96 до 1000 реторт, расположенных в 1-8 рядов.
- Дистилляция цинка в горизонтальных ретортах – периодический процесс. Продолжительность переработки каждой порции шихты, загруженной в реторту, составляет 24 часа. Периодичность процесса, большой простой печи во время маневра, большой расход топлива и огнеупоров, тяжелый и вредный для здоровья труд определяют недостатки этого процесса и отсюда незначительную долю производства цинка этим способом в настоящее время.

Горизонтальная реторта



Дистилляционная печь (поперечный разрез):

1, 2 – подсводовые каналы для газа, воздуха и отвода продуктов горения; 3 – реторта; 4 – конденсатор; 5 – чугунные полки для конденсатора; 6 – выгрузка раймовки; 7 – алонжа.



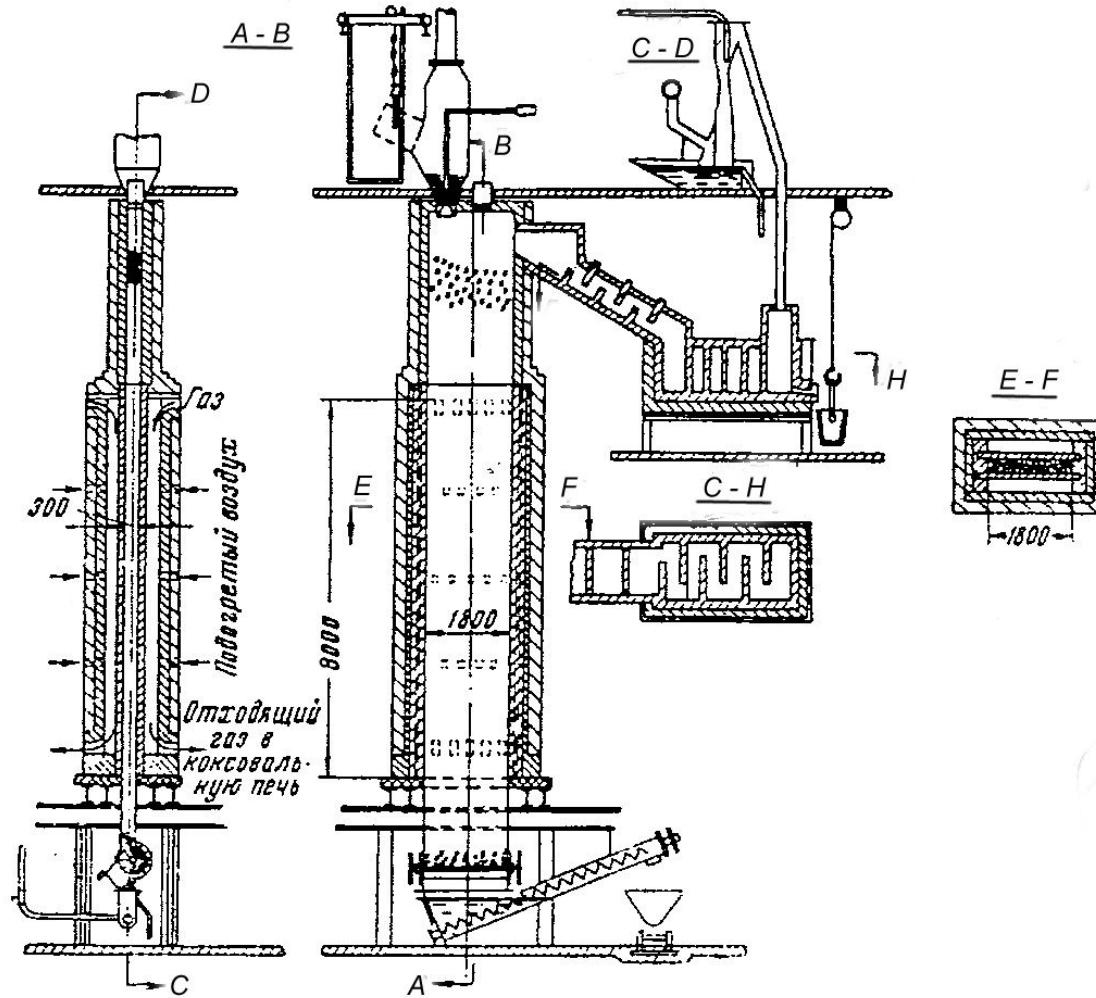
1 - алонжа; 2 - конденсатор; 3 – реторта

Реторты (длиной до двух метров) изготавливаются из смеси, включающей 60 % жирной глины (50 % оксида кремния и 35 % оксида алюминия), 30 % шамота (60 % оксида алюминия и 25-30 % оксида кремния) и 10 % кокса

Дистилляция цинка

- Способ получения **в вертикальных ретортах** отличается от предыдущего тем, что сама реторта имеет большую емкость и поставлена вертикально в печь прямоугольной формы. В таком аппарате мелкую шихту перерабатывать нельзя, поэтому ее брикетируют. Реторта представляет собой шахту высотой 10-12 м, шириной 0,3-0,33 м и длиной 1,5-2,0 м.
- Реторта состоит из трех частей: верхней неотапливаемой, выложенной из шамота высотой около 4 м; средней отапливаемой, изготовленной из карборунда и нижней, также неотапливаемой и представленной в виде стальной коробки – разгрузочной.
- Дистилляция цинка из шихты агломерата в вертикальных ретортах является непрерывным технологическим процессом, хорошо механизированным (кроме операций очистки реторт и конденсаторов от настывлей).
- Однако процесс требует сложной подготовки шихты. Шихта состоит из измельченного до крупности менее 1 мм агломерата (54 %), 5 % коксующегося угля, 25 % коксика, 4% сухой глины и до 10 % оборотной брикетной мелочи со связующим. Смесь подвергают измельчению и тщательному перемешиванию, а затем брикетируют. В реторту загружают горячие брикеты с добавкой крупного кокса (50-60 мм) в количестве 12-15 % от массы брикетов. Суточная производительность одной реторты 5-9 тонн цинка. Технология дистилляции цинка в вертикальных ретортах также применяется ограниченно.

Вертикальная реторта



Дистилляция цинка

Электротермическая дистилляция цинка основана на использовании электроэнергии для нагрева шихты и применяется в двух вариантах.

По первому варианту переработка высококачественного агломерата осуществляется без расплавления шихты в шахтных печах. В шахтной электропечи восстановление и дистилляцию цинка ведут из твердой шихты, состоящей из агломерата и кокса, которая служит телом сопротивления электрическому току. Срок службы печей около 100 суток. Расход электроэнергии 2500-2900 кВт·ч/т цинка оправдывает процесс при прямом получении металлического цинка высокого качества

По второму варианту переработка низкокачественного агломерата (с низким содержанием цинка и высоким содержанием железа и меди) производится в руднотермических печах с расплавлением шихты и попутным получением шлака и чугуна. Суть процесса заключается в том, что восстановление и дистилляцию основной части цинка осуществляют из твердой шихты, состоящей из агломерата и кокса, и лишь малую долю цинка, переходящего в жидкий шлак, восстанавливают попутно при выплавке медистого чугуна.

Технология Империял Смелтинг Процесс (ISP)

- Отличительной особенностью этого процесса от классической шахтной плавки свинцовых агломератов является совместная переработка селективных цинкового и свинцового концентратов или коллективного свинцово-цинкового концентрата с отношением Zn/Pb как (2-3)/1.
- Для обеспечения лучшей газопроницаемости шихты применяют крупнокусковой агломерат (60-90 мм). Загружаемая в шахтную печь шихта состоит из агломерата и кокса. Кокс предварительно подогревают до 800°C, а агломерат грузят холодным. Агломерат и кокс реагируют с горячим дутьем (600-800°C) подаваемым в печь через фурмы, в результате чего образуются свинец и шлак, которые накапливаются в горне и выпускаются из печи.
- Печные газы с температурой 950-1000°C, содержащие около 4 % Zn, направляют в конденсаторы, оборудованные роторными мешалками, погруженными в ванну расплавленного свинца. В конденсатор поступает свинец при 440°C (содержащий 2,02 % растворенного цинка), где он нагревается до 570°C и растворяет дополнительно 0,24 % Zn. При охлаждении свинца в ликвационной зоне на выходе из конденсатора цинк, выделяясь из свинца, образует над жидким свинцом слой расплава, который непрерывно сливается в отстойник. Охлажденный и частично обесцинкованный свинец возвращают в конденсатор.

Технология Империл Смелтинг Процесс (ISP)

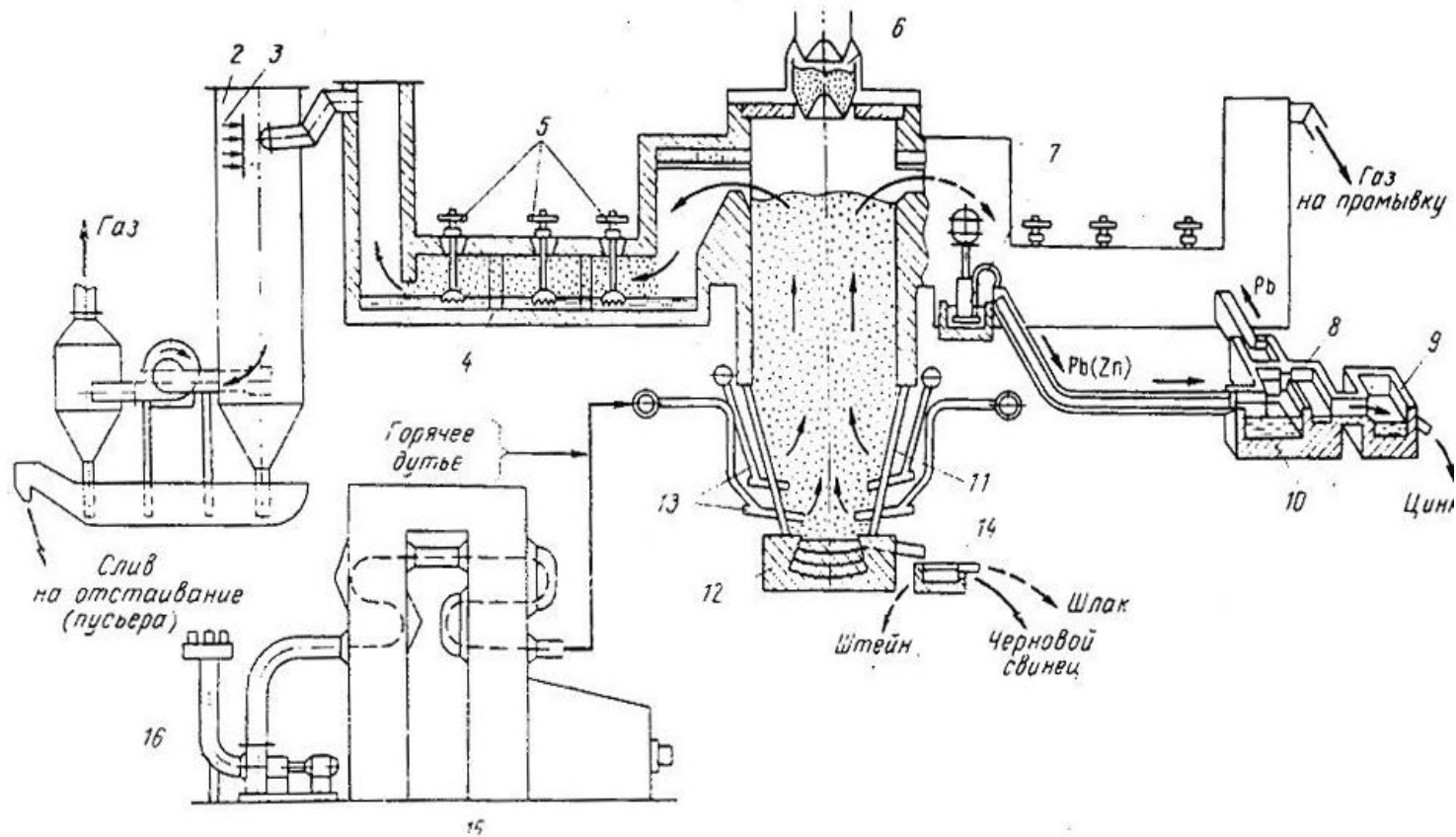


Рис.3.15. Шахтная печь для IS процесса: 1 - циклон-брызгоуловитель; 2 - скруббер; 3 - водяные форсунки; 4 - конденсатор; 5 - роторные мешалки; 6 - загрузочное устройство; 7 - насос для перекачки свинца; 8 - сифон для выпуска свинца; 9 - приемник для цинка; 10 - ликвационная ванна; 11 - корпус шахтной печи; 12 - горни печи; 13 - фурмы; 14 - отстойник для разделения шлака и чернового свинца; 15 - воздухонагреватель; 16 - вентилятор

Технология Империл Смелтинг Процесс (ISP)

- Шахтная печь по своей конструкции похожа на свинцовоплавильную печь. Она имеет площадь сечения в области фурм (нижнего ряда) 7-12,6 м², высоту в зоне реакции 5,1-5,5 м, количество фурм 18-30 шт., производительность агрегата по шихте 100-300 т/сутки.
- Шлаки получают с температурой плавления 1250 °С и следующего состава, %: 30-32 CaO, 20-25 SiO₂, 20-32 FeO и 6-11 Al₂O₃. Шлаки содержат 6-7 % цинка, 0,5-0,8 % свинца, 0,5 % меди. При плавке в черновой цинк извлекается 91-93 % металла, 6,5 % теряется в шлаке и 2,5 % составляют неучтенные потери. В черновой свинец переходит 89 % металла, в цинке растворяется 5,5 %, 3 % свинца теряется в шлаке и 2,5 % – неучтенные потери.
- В настоящее время по патенту фирмы работают 12 печей: в Австралии, Замбии, Франции, ФРГ, Японии, Канаде и др. странах.
- Достоинства IS-процесса заключаются в высокой производительности печей и степени механизации, умеренном расходе топлива, возможности комплексной переработки разнообразного сложного по составу сырья (коллективные концентраты, сульфидные руды, промпродукты обогащения и металлургического производства). К недостаткам процесса относятся высокие требования к качеству агломерата, низкое качество цинка, необходимость высококвалифицированного обслуживания.

Рафинирование черного цинка

- Черновой цинк содержит до 3-4% примесей (до 3 % Pb, до 0,3 % Fe, до 0,5 % Cd, а также Cu, As, Sb, Ag и др.) и подвергается рафинированию **ликвацией и ректификацией**.
- **Ликвационное (или грубое) рафинирование** применяется для частичной очистки цинка от свинца и железа, которое проводят в отражательных печах или котлах. При ликвации в жидкой ванне обычно образуется три слоя: жидкий сплав свинца с цинком (нижний слой, содержащий 5-6 % Zn); слой твердого железистого цинка (средний, содержащий до 5 % Fe); жидкий очищенный цинк (верхний слой). На поверхность жидкого цинка всплывают оксиды цинка - дроссы. В печи ванну расплавленного цинка выдерживают при 430-450°C в течение 24-36 часов, снимают с поверхности ванны дроссы, выпускают из печи примерно третью часть цинка и догружают ванну черновым цинком. Отликвированный цинк содержит 0,8-1,2 % Pb и 0,03-0,04 % Fe. В процессе ликвационной плавки 90 % цинка переходит в частично рафинированный металл, 1,5 % - в цинковистый свинец, 5 % - в железистый цинк, 2 % - в дроссы, 1,5 % составляет угар.

Рафинирование чернового цинка

- **Ректификационную очистку** цинка проводят после ликвационной, что обеспечивает получение более чистого металла (до 99,996 % цинка). Ректификационное рафинирование цинка проводят в ректификационных колоннах в две стадии. На первой стадии ректификатом служит цинк, обедненный нелетучими примесями и обогащенный кадмием. На второй стадии отгоняется более летучий кадмий. Выход очищенного цинка составляет 93-95 % (в том числе до 71 % ректификационного и до 24 % ликвационного - после очистки кубового остатка первой стадии), кадмиевого сплава - около 0,8 %, дроссов - 2,3 %, свинцовых остатков при ликвации 0,2 %.
- В технологические схемы пиromеталлургических цинковых заводов включены процессы рафинирования чернового цинка ликвацией и ректификацией, однако ректификацию применяют частично для получения металла высших марок.

Ректификационная установка

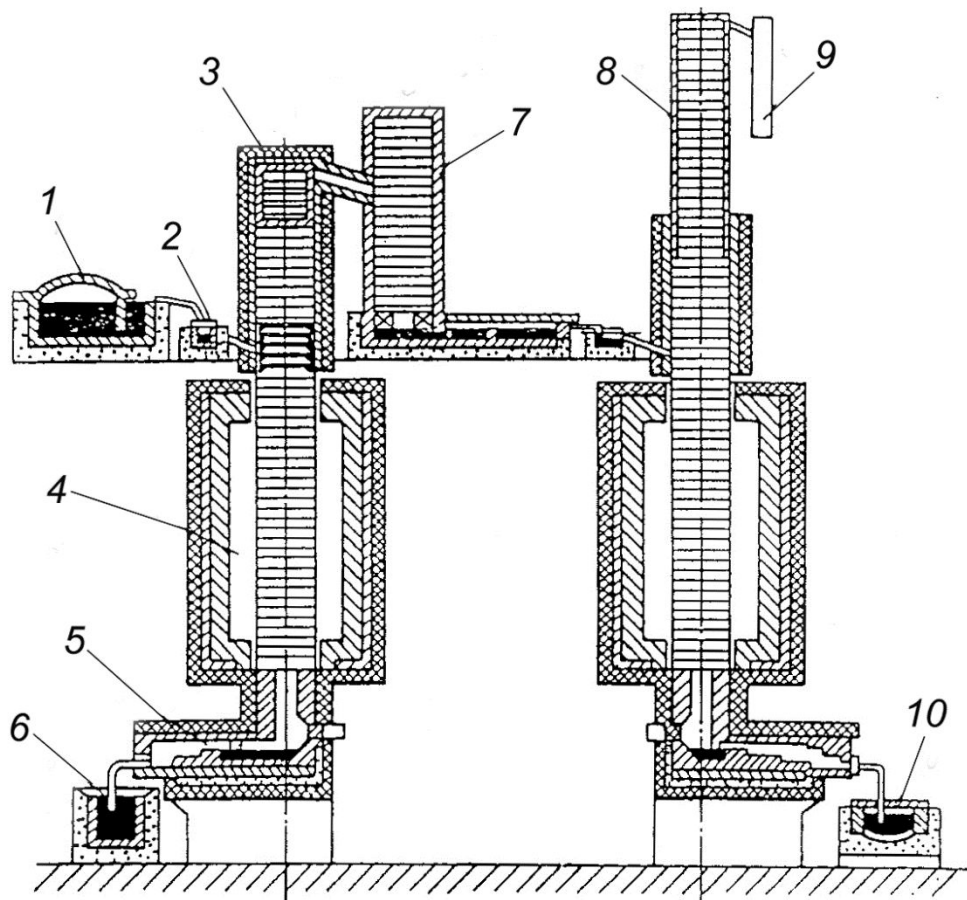


Схема цепи аппаратов
ректификационной установки:
1 – печь-миксер;
2 – приемник свинцовой колонны;
3 – свинцовая ректификационная
колонна;
4 – камера горения топлива;
5 – зумпф свинцовой колонны;
6 – печь ликвационного
рафинирования свинца;
7 – конденсатор свинцовой
колонны;
8 – кадмиевая ректификационная
колонна;
9 – конденсатор кадмиевой
колонны;
10 – печь для разливки
рафинированного цинка

Гидрометаллургический способ

Гидрометаллургический способ является в настоящее время основным.

Широкое распространение гидрометаллургии при производстве цинка обусловлено ее значительными преимуществами по сравнению с дистилляцией. К ним относятся:

- более высокое извлечение цинка и сопутствующих элементов;
- более высокая комплексность использования сырья;
- высокое качество цинка;
- высокая механизация трудоемких процессов.

На гидрометаллургическом заводе обжиг проводят также окислительный, но с частичной сульфатизацией, чтобы за счет небольшого количества сульфатов металла (цинка в частности) компенсировать потери кислоты в замкнутом цикле выщелачивания цинкового огарка и электролиза растворов сульфата цинка. Обычно оставляют около 2-3 % сульфатной серы (в виде $ZnSO_4$).

Обжиг цинковых концентратов перед гидрометаллургической переработкой в настоящее время повсеместно проводится в печах КС. Это обусловлено тем, что для выщелачивания необходим мелкий материал с хорошо развитой реакционной поверхностью.

Обжиг цинковых концентратов

- Обжиг в кипящем слое основан на том, что слой концентрата продувается снизу воздухом и приобретает подвижность, близкую по физическим свойствам к свойствам жидкости. При этом создаются весьма благоприятные условия для окисления отдельных частиц материала.
- Химизм процесса обжига в кипящем слое цинковых концентратов сводится к протеканию следующих основных реакций:
$$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 + 890 \text{ кДж}; \quad (1)$$
$$2\text{FeS}_2 + 5,5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2 + 1670 \text{ кДж}; \quad (2)$$
$$\text{ZnS} + 2\text{O}_2 = \text{ZnSO}_4 + 775 \text{ кДж}. \quad (3)$$
- Реакция (3) при температурах обжига 940-980 °С не получает большого развития, а реакции (1) и (2) - с избытком обеспечивают протекание обжига без затрат топлива.
- В результате взаимодействия оксида цинка с SiO_2 и Fe_2O_3 могут образоваться силикат $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ и феррит $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Образование больших количеств этих соединений нежелательно. Присутствие в огарке неустойчивых силикатов цинка осложняет сгущение пульп после выщелачивания вследствие образования коллоидов кремнекислоты. Феррит цинка практически нерастворим в слабых сернокислых растворах.

Обжиг цинковых концентратов

- Обжиг проводят при температуре кипящего слоя 920-980 °С. Температура отходящих газов под сводом печи равна 900-950 °С, перед циклонами 500-600 °С.
- При обжиге в кипящем слое цинковых концентратов из печей выносятся большое количество пыли. Грубую пыль (до 40 % от массы огарка) улавливают в циклонах, а тонкую (до 5 %) - в электрофильтрах. Тонкую пыль, в которую переходит значительное количество редких и рассеянных элементов, либо перерабатывают самостоятельно, либо объединяют с грубой и с огарком и смесь направляют на выщелачивание. В огарке с содержанием 55-65% Zn остается до 0,5 % сульфидной и до 2-3 % сульфатной серы.
- Для обжига цинковых концентратов перед выщелачиванием используют печи КС диаметром 5-7 м, высотой 7-12 м, с площадью пода 20 - 40 м². Суточная производительность таких печей по концентрату колеблется от 3,5 до 6 т/м² площади пода.
- Отходящие газы содержат 8 - 12 % SO₂. Их направляют в сернокислотное производство. Обогащение дутья кислородом до 30 % увеличивает производительность печей до 9 т/(м²·сут), а содержание SO₂ в газах до 14 - 16 %.

Гидрометаллургический способ (выщелачивание)

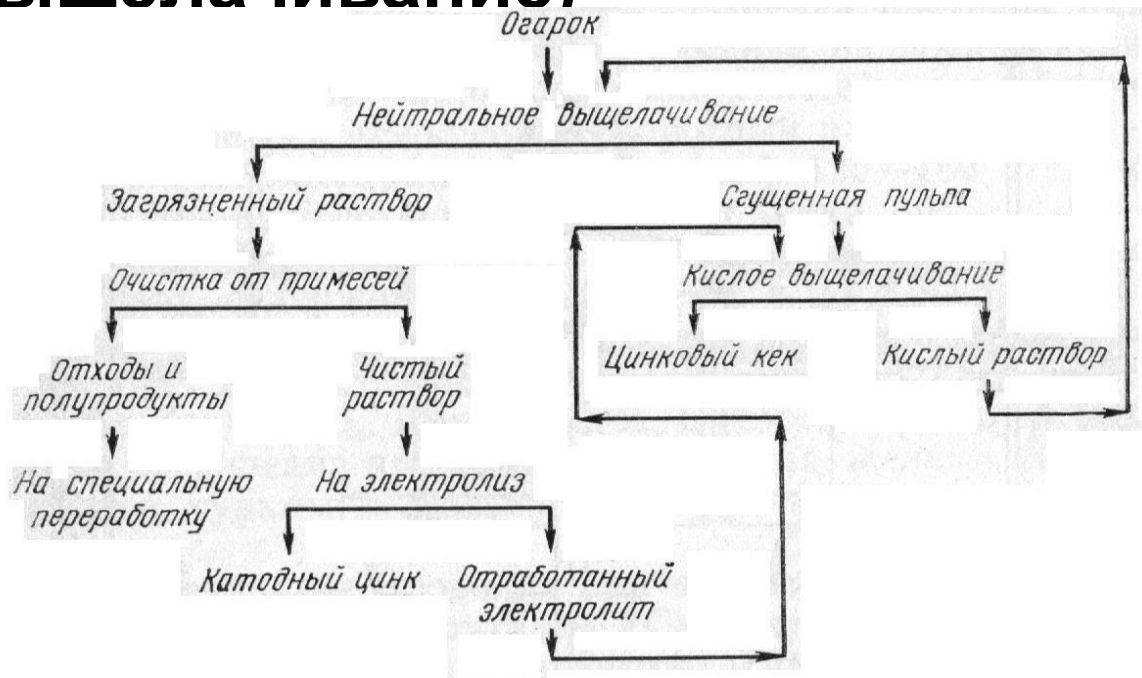
- **Цель выщелачивания** - возможно более полно перевести в раствор цинк и некоторые сопутствующие ему ценные компоненты при минимальном загрязнении раствора примесями. В качестве растворителя используют оборотный раствор H_2SO_4 - отработанный электролит, содержащий 120-160 г/л свободной серной кислоты и до 30-50 г/л цинка.
- На выщелачивание поступает обожженный цинковый концентрат, содержащий 55-65 % Zn и до 2,5-3,0 % S в виде сульфидов и сульфатов. Цинк в огарке находится в виде оксида ZnO, сульфата $ZnSO_4$, силиката $2ZnO \cdot SiO_2$ и феррита $ZnO \cdot Fe_2O_3$. Кроме цинка, в нем присутствуют различные соединения примесей меди, свинца, железа, кадмия, мышьяка, сурьмы, кобальта, благородные и редкие металлы.
- Выщелачивание проводят при обязательном перемешивании огарка с растворителем. **Скорость выщелачивания** обожженного цинкового концентрата зависит в основном от **интенсивности** перемешивания, **величины** поверхности твердой фазы и **концентрации** серной кислоты.
- Возможны две разновидности технологического оформления процесса выщелачивания цинковых огарков: в периодическом и непрерывном противоточном режиме. Периодическое выщелачивание проводят в механических пропеллерных мешалках-чанах вместимостью до 150 м³.

Выщелачивание обожженных цинковых концентратов

- Главным соединением цинка в огарке является оксид. Он хорошо растворяется в серной кислоте по реакции
$$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$$
- Сульфат цинка хорошо растворим в воде, особенно горячей, поэтому он полностью переходит в раствор при нейтральном выщелачивании.
- Сульфид цинка хорошо растворим только в концентрированной серной кислоте при нагревании:
$$\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S},$$
- Силикат цинка – $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ хорошо растворим в серной кислоте.
- Феррит цинка малорастворим в растворах серной кислоты.
- Для растворения сульфида и феррита цинка требуются недостижимые при практическом осуществлении условия - высокая концентрация серной кислоты и температура выше 80-90°C. Поэтому эти соединения практически полностью остаются в нерастворенном остатке.

Гидрометаллургический способ (выщелачивание)

Периодическое выщелачивание удобнее при переработке небольших порций концентратов, поступающих от разных поставщиков. Оно позволяет легко изменять режим процесса, но трудно поддается механизации и автоматизации.



При **непрерывном** процессе последовательно проводят **нейтральное и кислое выщелачивание**. При кислотном выщелачивании используют достаточно концентрированный раствор серной кислоты - отработанный электролит. На этой стадии наряду с выщелачиванием цинка растворяются и примеси. Кислое выщелачивание заканчивают при достижении концентрации кислоты 2-3 г/л, и этот раствор подают в нейтральную ветвь технологической схемы.

При нейтральном выщелачивании в раствор переходит полностью сульфат цинка $ZnSO_4$, который хорошо растворяется в воде, и небольшая часть оксида цинка. Основные процессы растворения протекают в кислой ветви.

Нейтральное выщелачивание

- На нейтральной стадии выщелачивания раствор, содержащий остаток серной кислоты, растворенный цинк и загрязняющие примеси, приводят в контакт с горячим огарком. Небольшое количество серной кислоты при этом быстро нейтрализуется поступающим в избытке обожженным концентратом до $\text{pH} = 5,2-5,4$; примеси железа, мышьяка, сурьмы и др. при этом гидролизуются, выпадают в осадок и переходят в остаток от выщелачивания.
- При нейтральном выщелачивании в раствор переходит полностью сульфат цинка ZnSO_4 , который хорошо растворяется в воде, и небольшая часть оксида цинка. Основные процессы протекают в кислой ветви.
- В первой стадии выщелачивания (так называемый нейтральный цикл) решаются следующие технологические задачи:
 - ✓ растворение из огарка сульфата цинка и некоторой части оксида цинка;
 - ✓ нейтрализация избытка серной кислоты в растворе, поступающем с кислого выщелачивания;
 - ✓ гидролитическая очистка раствора от примесей (Fe, As, Sb Al);
 - ✓ осветление раствора, отделение его от твердой фазы;
 - ✓ утилизация тепла огарка.
- Конечная цель нейтрального выщелачивания - получить цинксодержащий раствор, очищенный от гидролизующихся примесей.

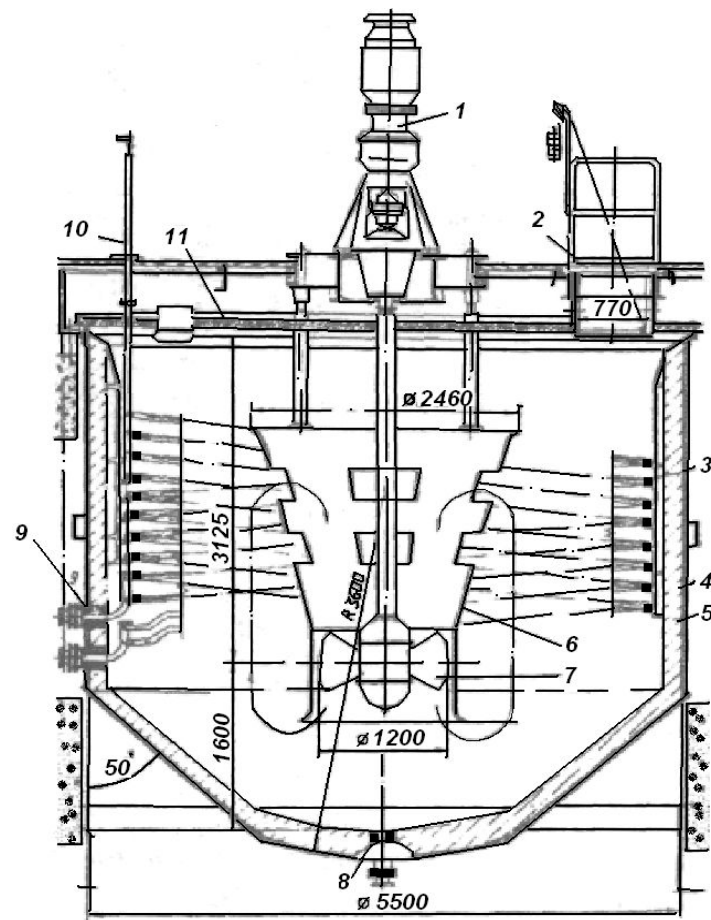
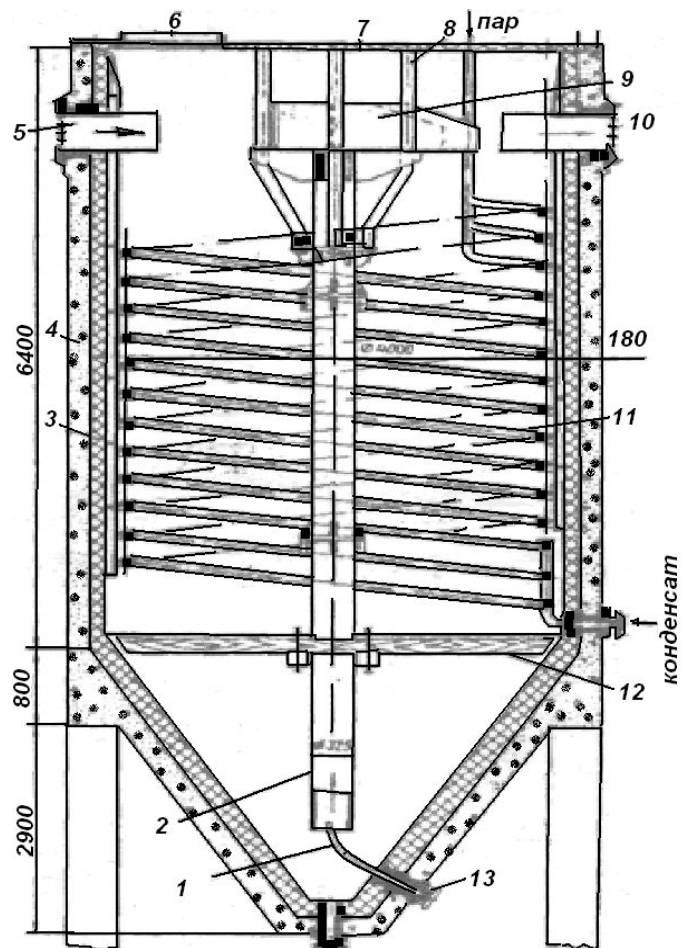
Нейтральное выщелачивание

- Нейтральное выщелачивание проводят в трех или четырех последовательно соединенных пачуках, через которые пульпа проходит самотеком. В процессе выщелачивания кислота нейтрализуется, а примеси, подвергающиеся гидролизу, переходят в осадок.
- Для окисления двухвалентного железа в трехвалентное в первый чан загружают марганцевую руду или пиролюзит MnO_2 . К концу выщелачивания, продолжающегося 2-4 ч, сульфат $Fe_2(SO_4)_3$ гидролизуется с образованием нерастворимых гидроксидов и основных солей. Вместе с железом соосаждаются мышьяк и сурьма. Из последнего пачука пульпа поступает в сгустители нейтральной ветви. Осветленный нейтральный раствор из сгустителя направляют на глубокую очистку от примесей и далее - на электролитическое осаждение цинка.

Кислое выщелачивание

- В стадии кислого выщелачивания соединения цинка растворяются (преимущественно ZnO) и переходят в раствор в виде $ZnSO_4$. Одновременно с цинком при обработке огарка отработанным электролитом в раствор переходят примеси в виде соответствующих сульфатов: $CuSO_4$, $CdSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $As_2(SO_4)_3$, $Sb_2(SO_4)_3$. Степень загрязнения растворов зависит от качества и состава перерабатываемых цинковых концентратов.
- Конечная цель кислого выщелачивания - получить кек, не содержащий растворимых соединений цинка.
- Сгущенный продукт [ж : т = (3-4) : 1] нейтральной ветви направляют в серию пневматических чанов кислого выщелачивания. В первый пачук подают отработанный электролит, содержащий около 40 г/л цинка и 120-160 г/л H_2SO_4 . К концу выщелачивания концентрация серной кислоты снижается до 1-5 г/л. Продолжительность кислого выщелачивания 3-4 ч.
- Пульпу кислого выщелачивания из последнего чана направляют в сгустители, где продолжается растворение ZnO , происходит отстаивание пульпы, нейтрализация кислоты до $pH = 4-4,5$ и гидролитическое осаждение примесей. Слив сгустителей - растворы кислого выщелачивания - поступает на нейтральное выщелачивание, а сгущенный продукт обезвоживают фильтрованием.

Аппаратура для выщелачивания



Пачук: 1-воздушное сопло; 2 – аэролифт; 3 – футеровка; 4 – корпус из железобетона; 5 – загрузочный желоб; 9 – верх аэролифта; 10 – выпускной желоб; 11 – змеевик;

Агитатор: 1 – привод; 2 – загрузочный люк; 3 – змеевик; 4 – корпус; 5 – футеровка; 6 – диффузор; 7 – мешалка; 8 – выпускной патрубок; 10 – подвод пара

Аппаратура для выщелачивания

- **Пачук** представляет собой чан с коническим днищем высотой 6-10 м и диаметром 3-4 м, рабочий объем чана 40-100 м³. Изготавливается из дерева, нержавеющей стали или железобетона и футеруется внутри листовым свинцом или кислотостойкой керамикой для защиты от разрушающего действия кислых растворов. В центре чана установлена труба – аэролифт, по которой снизу подают сжатый воздух (0,2-0,25 МПа). Воздух, смешиваясь с пульпой, образует легкую смесь пузырьков воздуха и пульпы, которая вытесняется снизу более тяжелой пульпой и выбрасывается на поверхность пульпы. В результате этого достигается интенсивная циркуляция пульпы, способствующая протеканию основных процессов выщелачивания.
- **Агитатор** с механическим перемешиванием состоит из цилиндрического корпуса с коническим днищем и перемешивающего устройства. Внутреннюю поверхность корпуса футеруют листовым свинцом или кислотостойким кирпичом на кислотостойком цементе, подслои выполняют из рубероида или полиизобутилена. Емкость механического агитатора достигает 150 м³. Перемешивающее устройство состоит из пропеллерной мешалки, выполненной из кислотоупорной стали, и диффузора – конусная труба с окнами по бокам. Применение диффузора способствует интенсивному перемешиванию в вертикальном направлении. Внутри диффузора пульпа движется сверху вниз, снаружи поднимается снизу вверх и сливается в диффузор через окна.

Гидрометаллургический способ (выщелачивание)

- В кеке кислого выщелачивания, снятом с дисковых фильтров, остается около 10-15 исходного цинка, практически полностью золото и серебро, свинец в форме нерастворимого в сернокислых растворах $PbSO_4$ и около половины меди и кадмия.
- Цинковые кеки подвергают дополнительной переработке с целью извлечения из них ценных компонентов. Их можно использовать в качестве шихтового материала на свинцовых заводах при составлении шихты агломерирующего обжига перед шахтной плавкой на черновой свинец. Самостоятельную переработку кеков можно осуществить методом вельцевания или дополнительным выщелачиванием крепкими сернокислыми растворами при 80 - 90 °С. Оба последних метода обеспечивают достаточно высокое извлечение только цинка и кадмия и частичное некоторых редких металлов.
- Таким образом, в процессе выщелачивания получают:
 - 1) нейтральные растворы от первого выщелачивания, поступающие на дальнейшую переработку;
 - 2) кислые растворы (слив сгустителей, фильтраты), оборотные и промывные воды, поступающие на нейтральное выщелачивание;
 - 3) сгущенный промытый осадок от кислого выщелачивания – кек.

Очистка растворов сульфата цинка от примесей

В результате выщелачивания обожженного цинкового концентрата получают водный раствор сульфата цинка, содержащий 120 -170 г/л цинка. В этом растворе содержится некоторое количество железа, мышьяка, сурьмы, меди, кадмия, кобальта и др. примесей. Все они оказывают вредное влияние на последующий процесс электролиза цинкового раствора, поэтому **необходимо раствор очищать от примесей.**

Очистка растворов сульфата цинка проводится несколькими последовательно проводимыми способами. От многих загрязнений растворы очищаются уже в процессе самого выщелачивания огарка. При нейтральном выщелачивании такие примеси, как железо, мышьяк, сурьма и др. выпадают из растворов в виде гидратов - это **гидролитический способ** очистки растворов. Некоторые примеси при гидролизе не удаляются из растворов (медь, кадмий, кобальт, хлор и др.), для их удаления растворы после гидролитической очистки подвергаются дополнительной обработке другими способами.

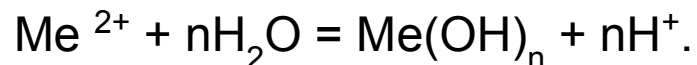
Полную очистку раствора сульфата цинка **от меди и кадмия** осуществляют цинковой пылью.

Очистку **от кобальта** проводят ксантогенатным методом, основанным на образовании труднорастворимых ксантогенатов кобальта. Очистку растворов ведут хорошо растворимыми в воде этиловым или бутиловым ксантогенатами натрия или калия: $C_2H_5OCS_2Na$ или $C_4H_9OCS_2K$.

Очистка растворов **от хлора и фтора** также является обязательной операцией.

Гидролитическое осаждение примесей

- В основе способа лежит гидролиз - процесс разложения водой соли или процесс взаимодействия воды с ионами металла. В общем виде реакция гидролиза катиона какого - либо металла выражается уравнением

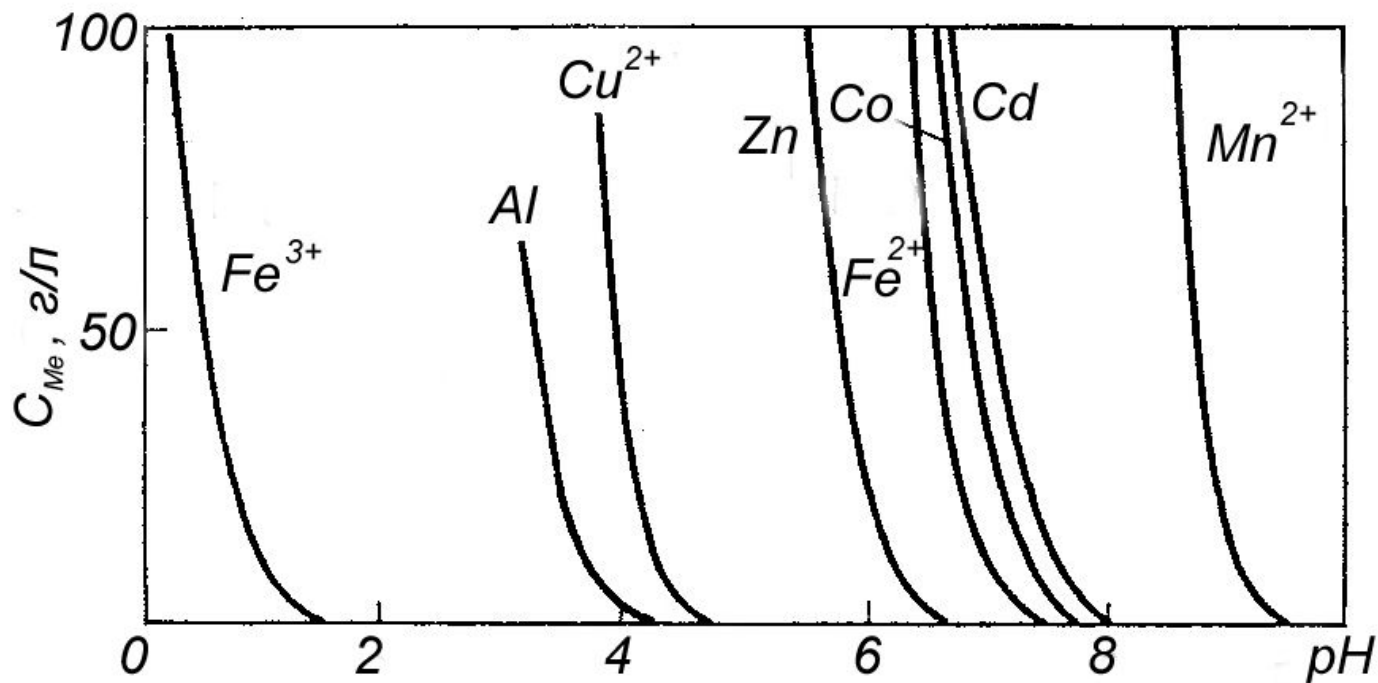


- Направление реакции зависит от pH раствора: в кислой среде гидроксид будет растворяться, в щелочной - осаждаться. Равновесие реакций гидролиза для каждого металла наступает при определенном pH раствора, называемом pH гидратообразования - pH_f , зависящем от концентрации металла в растворе. Для молярных растворов при температуре 25 °C pH_f составляет:

Me^{2+} ...	Co^{3+}	Sb^{3+}	Sn^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}
pH_f ...	1,0	1,2	1,4	1,6	3,1	4,5	5,9	6,4	6,7	7,0.

- Металлы, расположенные в ряду гидратообразования левее цинка, могут быть отделены от последнего гидролизом, так как их гидроксиды растворяются при pH, значительно ниже pH_f цинка.
- В процессе нейтрального выщелачивания при постепенном повышении pH растворов образуются и выпадают в осадок гидраты Co^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} .

Гидролитическое осаждение примесей

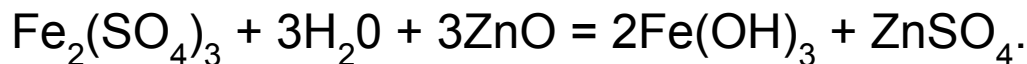
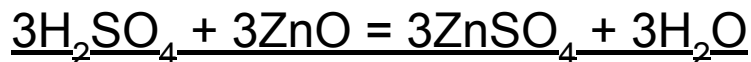


Влияние концентрации катионов в растворе на pH осаждения гидроксидов металлов

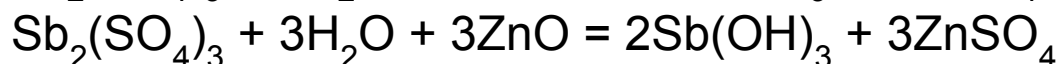
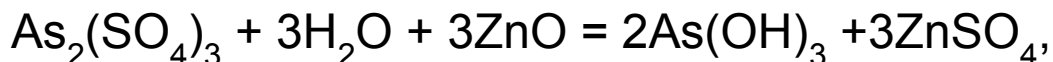
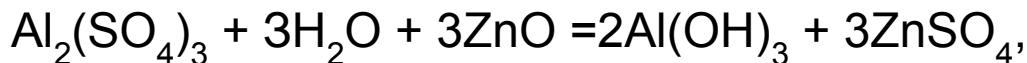
Гидролитическое осаждение примесей

- Повышать pH раствора можно лишь до начала выпадения гидроксида цинка. Катионы Co^{2+} , Fe^{2+} и Cd^{2+} не гидролизуют и остаются в растворе. Катион Cu^+ гидролизует частично. При нейтральном выщелачивании pH раствора поддерживают в зависимости от концентрации цинка в нем в пределах 5,2 - 5,6.

- Гидролиз вышеназванных катионов происходит по реакциям:



- Аналогично гидролизуются алюминий, мышьяк и сурьма:



- В действительности в условиях нейтрального выщелачивания осаждаются основные сульфаты металлов, например, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$, так как чистые гидроксиды осаждаются только из очень разбавленных растворов.

Гидролитическое осаждение примесей

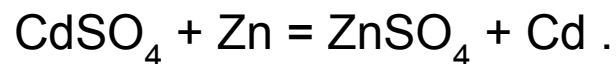
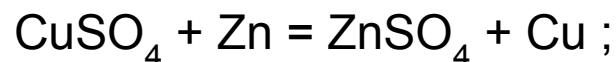
- Гидролитическое осаждение железа способствует наиболее полной очистке раствора от мышьяка и сурьмы. При низком содержании их в растворе происходит соосаждение с основными сульфатами железа путем адсорбции и хемосорбции. Осаждение мышьяка и сурьмы возможно также в результате образования ими химических соединений с железом.
- Для наиболее полного удаления железа присутствующее в растворах Fe^{2+} окисляют до Fe^{3+} вводом в пульпу окислителя. В качестве окислителя вводят марганцевую руду или марганцевый шлам, содержащие диоксид марганца - пиролюзит. При этом в кислой среде происходит реакция:
$$2\text{FeSO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$$
- На практике для более интенсивного окисления железа растворы продувают воздухом, чистым кислородом или озонированным воздухом. Для этой цели и применяют при выщелачивании агитаторы с пневматическим перемешиванием.:
- После гидролитической очистки в растворе содержится, мг/л:
40 - 50 Fe^{2+} , 0,3 - 0,6 As и Sb, 200 - 300 SiO_2 , 500 - 1000 Cu, 200 - 500 Cd.

Очистка растворов от меди и кадмия

- Часть меди удаляется из растворов в результате гидролиза (рН гидролиза 4,5).
- Полную очистку раствора сульфата цинка от меди и кадмия осуществляют цинковой пылью. Процесс очистки основан на разности нормальных потенциалов металлов:

элемент	цинк	галлий	железо	кадмий	таллий	индий	медь
$E^\circ, \text{В}$	-0,763	-0,50	-0,44	-0,402	-0,33	-0,30	+0,337

- Процесс, основанный на реакциях вытеснения из растворов более благородных металлов (более электроположительных) менее благородными (более электроотрицательными), называется цементацией. Для цементации меди и кадмия можно, кроме цинка, использовать и другие менее благородные металлы, но их использование приведет к загрязнению раствора новой примесью.
- При очистке раствора от меди и кадмия протекают следующие реакции:



Очистка растворов от меди и кадмия

- Цинковая пыль готовится методом распыления сжатым воздухом струи жидкого цинка или возгонкой дросса в дуговой электропечи. Для распыления жидкого цинка с целью получения качественного порошка разработана конструкция ультразвукового распылителя.
- Кислород, содержащийся в растворах, вреден, так как он окисляет металлические осадки и способствует их обратному растворению, что увеличивает расход цинковой пыли. Поэтому очистку растворов от меди и кадмия ведут в агитаторах с механическим перемешиванием.
- Медь легко удаляется из растворов цементацией, кадмий удалить полностью трудно, так как он способен вновь переходить в раствор. Обратному растворению кадмия способствуют присутствующие в растворе мышьяк, сурьма, германий. Раствор, поступающий на очистку, не должен содержать взвешенных твердых частиц и растворенного кремнезема.
- Цементацией цинком кобальт и никель, как наиболее благородные металлы, извлечь из раствора не удастся из-за возникновения поляризационных явлений и очистка от них может быть произведена только с добавкой мышьяка, сурьмы, теллура или ртути, активирующих процесс.

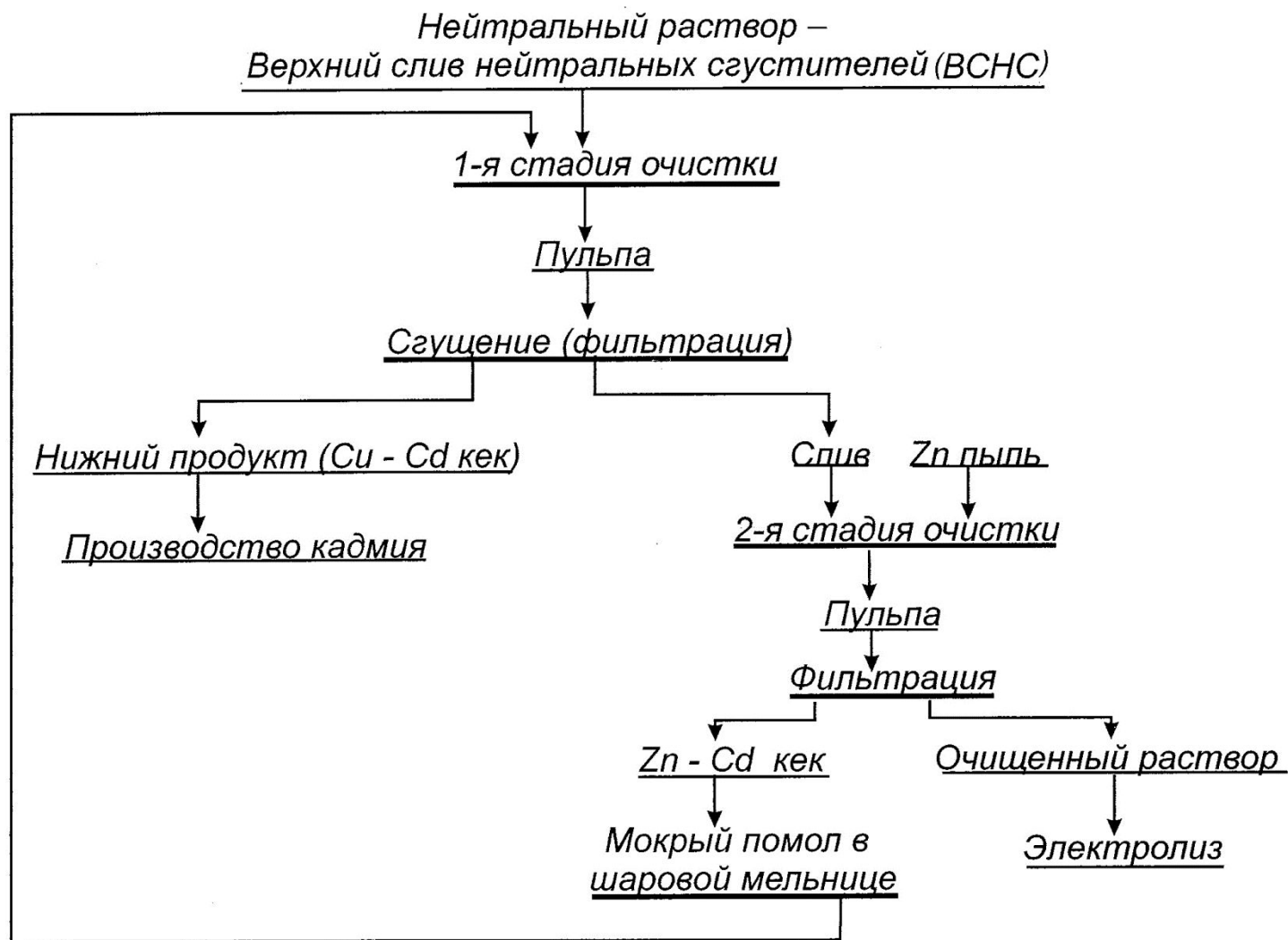
Очистка растворов от меди и кадмия

- В современной практике очистки растворов от меди и кадмия применяется несколько технологических схем:
 - периодическая одностадийная;
 - периодическая двухстадийная;
 - непрерывная двухстадийная;
 - трехстадийная.
- При периодической **одностадийной** очистке цементацию проводят в агитаторе с механическим перемешиванием, в который заливают раствор, добавляют расчетное количество цинковой пыли, перемешивают 45 - 60 мин при 50-60 °С и фильтруют пульпу. Схема характеризуется большим расходом цинковой пыли, малой производительностью аппаратуры, некачественной очисткой раствора.
- При **двухстадийной** очистке растворов сульфата цинка сокращается расход цинковой пыли за счет наибольшего его использования (соблюдается принцип противотока): на первой стадии очистки используют цинк - кадмиевый кек второй стадии очистки. Вместе с тем, такая технология очистки обеспечивает более глубокое удаление примесей из раствора.

Очистка растворов от меди и кадмия

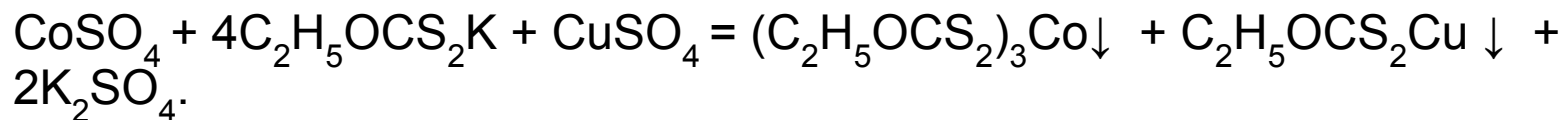
- В практике работы предприятий чаще применяется **трехстадийная** цементация, которая по сравнению с двухстадийной позволяет в два раза сократить выход кеков и соответственно увеличить в них содержание кадмия, повысить чистоту электролита, улучшить технико-экономические показатели переделов очистки раствора от примесей, электролиза цинка и переработки медно-кадмиевых кеков.
- В **первой** стадии осаждают избыток меди с получением медного кека, направляемого в медное производство, во **второй** стадии - кадмий и остатки меди с получением медно-кадмиевого кека. Во второй стадии частично осаждаются кобальт и никель. В **третьей** стадии цементации происходит глубокая очистка раствора от кадмия, кобальта и никеля.

Очистка растворов от меди и кадмия



Очистка растворов от кобальта

- Очистка от кобальта является операцией обязательной, так как его накопление при циркуляции растворов до 7 - 10 мг/л резко ухудшает электроосаждение цинка. Допустимый предел накопления кобальта в растворе составляет 3 - 4 мг/л. Основными методами очистки растворов от кобальта являются химические.
- На заводах СНГ очистку от кобальта проводят **ксантогенатным методом**, основанным на образовании труднорастворимых ксантогенатов кобальта. Очистку растворов ведут хорошо растворимыми в воде этиловым или бутиловым ксантогенатами натрия или калия : $C_2H_5OCS_2Na$ или $C_4H_9OCS_2K$.
- Для глубокой очистки раствора от кобальта необходимо Co^{2+} окислить до Co^{3+} . В качестве окислителя можно использовать пиролюзит (действует медленно), перманганат калия или перекись водорода, продувку раствора озонированным воздухом (воздух не окисляет кобальт). Осаждение кобальта из раствора ведут с добавкой медного купороса.

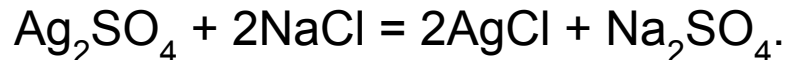


Очистка растворов от кобальта

- Очистку ведут непрерывным способом в трех последовательно соединенных агитаторах. В головной агитатор вводят медный купорос из расчета создания в растворе концентрации 20 - 30 мг/л меди, затем этиловый ксантогенат калия (натрия) в 20 - 25-кратном избытке к массе меди и кобальта в растворе. Процесс ведут при температуре 40 - 50 °С. Раствор перемешивают в агитаторах 1 - 2 ч, после чего фильтруют.
- Очищенный раствор содержит 3 - 4 мг/л кобальта. Кек содержит 3 - 5 % Со, 6 - 8 % Си и 20 - 25 % Zn.
- В некоторых случаях очистку растворов от кобальта совмещают с очисткой от меди и кадмия. В этом случае очистка осуществляется также цинковой пылью, но в присутствии ионов сурьмы, задаваемой в раствор в виде антимоната натрия - Na_3SbO_4 или в виде ортосульфoантимоната натрия (соль Шлиппе) - $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Очистка растворов от хлора и фтора

- Хлор разрушает свинцовые аноды и алюминиевые змеевики. Хлор в виде ионов Cl^- накапливается в растворе до 500 - 800 мг/л при допустимом содержании 80 - 150 мг/л.
- Фтор - вреднейшая примесь в электролите, обуславливающая "прикипание" цинкового осадка к алюминиевому катоду, развитие "дырочной" структуры катодного осадка, разрушение анодов и их коробление, что в конечном счете приводит в загрязнению цинка свинцом. Фтор в виде ионов F^- накапливается в растворе до 50 - 100 мг/л при допустимом содержании 20 - 40 мг/л.
- Наиболее эффективный способ очистки раствора от хлора - осаждение его с помощью сернокислого серебра в виде нерастворимого хлорида серебра



- Применение сернокислого серебра хотя и обеспечивает хорошую очистку от хлора, но связано с трудностью регенерации серебра, большими потерями его и ограничено высокой ценой его.
- Широкое применение получил способ осаждения хлора в виде полухлористой меди. Для этого используют медные кеки кадмиевого производства, в которых около 40 % меди находится в виде оксида и 60% - в виде цементного металла.
- Очистку от хлора можно провести введением в раствор медного купороса и цинковой пыли, при этом происходит реакция



Очистка растворов от хлора и фтора

- Очистку раствора сульфата цинка от фтора производят оксидом или сульфатом кальция по реакциям:
$$2\text{NaF} + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaF}_2\downarrow + 2\text{NaOH},$$
$$2\text{NaF} + \text{CaSO}_4 = \text{CaF}_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4.$$
- Способ позволяет снизить концентрацию фтора в растворе до 20мг/л, однако в присутствии ионов Me^{II} растворимость фторида кальция повышается, снижая степень очистки раствора от F^- .
- На некоторых заводах в связи с **накоплением** в обрабатываемых растворах большого количества **щелочных металлов** (магния, натрия, калия до 15 - 30 г/л) возникает необходимость в очистке их от этих примесей, поскольку последние увеличивают плотность и вязкость раствора, повышают его омическое сопротивление, что неблагоприятно сказывается на осаждении цинка и затрудняет процессы отстаивания и фильтрации пульпы.
- Способа очистки раствора от этих примесей без затрагивания цинка не найдено, поэтому периодически выводят из производственного цикла часть раствора и подвергают его отдельной переработке. Он подается на электролиз, проводимый при повышенных плотностях тока, увеличенной циркуляции и повышенном расходе столярного клея.

Электролитическое осаждение цинка

Электролиз - это одна из основных операций гидрометаллургического способа получения цинка, на электролиз поступает нейтральный раствор сульфата цинка, содержащий примеси уже в таких количествах, которые не могут вредно сказаться на электроосаждении цинка.

Zn – 120 - 170 г/л

Mn – 4.5 - 5 г/л

Cd – 3.5 - 4.5 мг/л

Cu – 0.1 - 0.2 мг/л

Co – 2.5 - 4.5 мг/л

Sb – 0.05 - 0.2 мг/л

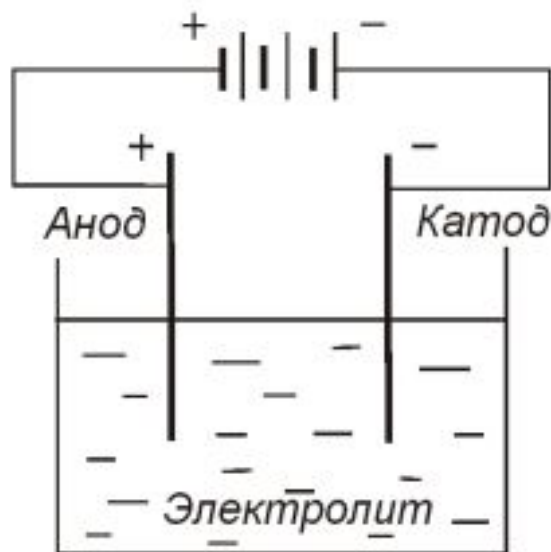
As – 0.1 - 0.8 мг/л

Cl – 100 - 150 мг/л

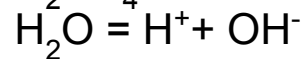
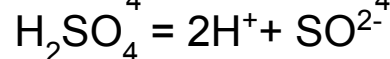
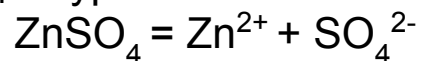
Fe до 50 мг/л

При электролизе цинковых растворов применяют ванны с алюминиевыми катодами и свинцовыми (в сплаве с 1% серебра). Электролит содержит водный раствор сульфата цинка (50-60 г/л), серной кислоты (100-170 г/л) и незначительное количество примесей.

Электролитическое осаждение цинка



Основные компоненты электролита в растворе диссоциируют по следующим уравнениям:



Под действием проходящего электрического тока положительно заряженные ионы движутся к электроду, соединенному с отрицательным полюсом источника постоянного тока - катоду, отрицательно заряженные ионы движутся к электроду с противоположным зарядом - аноду и разряжаются на них согласно их положению в ряду напряжений и условий электролиза.

Стандартные электродные потенциалы

Электродная реакция	V° , В	Электродная реакция	V° , В
$\text{Li}^{+} + e = \text{Li}$	-3,045	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Rb}^{+} + e = \text{Rb}$	-2,92	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,402
$\text{K}^{+} + e = \text{K}$	-2,92	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,90	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sr}^{2+} + 2e = \text{Sr}$	-2,89	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,87	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Na}^{+} + e = \text{Na}$	-2,713	$2\text{H}^{2+} + 2e = \text{H}_2$	$\pm 0,0$
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,38	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,85	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,798
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,66	$\text{Ag}^{2+} + e = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,18	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	+0,987
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	+1,20
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,74	$\text{Au}^{2+} + e = \text{Au}$	+1,68

Электролитическое осаждение цинка

- При электролизе необходимо создать условия для преимущественного протекания на катоде восстановления катионов цинка и почти полного подавления процесса разряда катионов водорода за счет увеличения (по абсолютной величине) перенапряжения разряда ионов водорода при поляризации катода
- **Процессы на катоде:** при электролизе за катоде возможно протекание следующих процессов:
$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$$
$$2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2$$
- Цинк является металлом, имеющим потенциал значительно более электроотрицательный, чем водород, а потому естественно было бы ожидать выделения на катоде водорода, а не цинка. Однако потенциал выделения водорода меняется в зависимости от концентрации его ионов в растворе и других факторов. Это дополнительное напряжение называется **перенапряжением водорода** на цинке.

Электролитическое осаждение цинка

- Перенапряжение водорода зависит от многих **факторов**:
 - 1) материала катода,
 - 2) плотности тока,
 - 3) температуры электролита,
 - 4) состава электролита,
 - 5) добавок, вводимых в электролит и т.д.
- На электролитическое осаждение цинка в наибольшей степени влияет увеличение плотности тока, чем больше плотность тока, тем выше перенапряжение водорода (при 1000 A/m^2 оно равно 1,17) и тем ровнее и мелкозернистее получается осадок. Практически достаточна плотность тока $350\text{-}500 \text{ A/m}^2$.
- **Процессы на аноде.** На свинцовом аноде при электролизе цинкового сульфатного раствора возможен разряд следующих ионов:
 - $\text{Pb} - 2e = \text{Pb}^{2+}$ (анодное растворение свинца)
 - $\text{OH}^- - e = \text{H}^+ + 1/2\text{O}_2$ (разряд ионов OH^- воды)
 - $\text{SO}_4^{2-} - 2e = \text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2$ (разряд ионов SO_4^{2-})

Электролитическое осаждение цинка

- В начале процесса создаются благоприятные условия для окисления двухвалентного свинца до четырёхвалентного: $\text{Pb}^{2+} - 2e = \text{Pb}^{4+}$
- Образующийся $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ легко гидролизуется по реакции
$$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$
- В конечном счете вся поверхность анода покрывается слоем двуокиси свинца, механическая изоляция свинца от электролита слоем PbO_2 делает невозможным дальнейшее растворение свинца, и на аноде² становится возможным только процесс разложения воды.
$$\text{H}_2\text{O} - 2e = 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2$$
- Суммируя все реакции, протекающие при электролизе цинка, получаем
$$\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$$
- Из суммарной реакции процесса электролиза видно, что по мере осаждения на катоде цинка происходит **обогащение раствора серной кислотой**. На практике содержание серной кислоты в электролите доводят при стандартной схеме до 120-170 г/л.
- Осаждение 65 грамм цинка влечет за собой образование 98 грамм серной кислоты или на каждый грамм цинка образуется $98 : 65 = 1,5$ г серной кислоты.

Электролитическое осаждение цинка

- При очистке нейтральных растворов не удастся полностью удалить все примеси и они могут существенно влиять на результаты электролиза. **Поведение примесей** (4 группы):
 - 1) катионы металлов, более электроположительные, чем цинк;
 - 2) катионы металлов, более электроотрицательные, чем цинк;
 - 3) анионы;
 - 4) органические примеси.
- Наиболее серьезные затруднения при электролитическом выделении цинка вызывают металлы первой группы. Они способны восстанавливаться на катоде и загрязнять катодный цинк. Единственным путем предотвращения попадания этих примесей в катодный осадок является глубокая очистка цинковых растворов.
- Накопление в растворе более электроотрицательных, чем цинк, катионов (Na^+ , Mg^{2+} и Mn^{2+}) снижает растворимость в электролите сернокислого цинка, повышает вязкость и удельное сопротивление электролита.
- При наличии в электролите анионов Cl^- возможно их окисление на аноде с образованием газообразного хлора, который загрязняет атмосферу цеха и вызывает коррозию анода. Фтор - развитие "дырочной" структуры катодного осадка, разрушение анодов и их коробление.
- Органические примеси (деревянные детали аппаратуры, фильтровальной ткани, реагентов) приводят к получению хрупких катодных осадков цинка.

Электролитическое осаждение цинка

Отношение количества вещества, фактически полученного при электроосаждении к тому количеству его, которое должно было получиться соответственно прошедшему через электролит количеству электричества, выражение в процентах, называется **выходом по току**. Выход по току всегда меньше 100 % за счет протекания побочных процессов и составляет 88-92 %.

- Выход по току определяется по формуле:

$$\eta = (P / a \cdot Q) \cdot 100 \% \text{ где}$$

P - количество осажденного цинка, г,

a - электрохимический эквивалент (для цинка $a = 1,219 \text{ г/а}\cdot\text{ч}$),

Q, - количество прошедшего электричества, ампер·час.

Выход по току зависит от:

- концентрации ионов цинка и водорода (кислотности) в электролите (с уменьшением концентрации цинка и увеличением кислотности раствора ВТ уменьшается),
- катодной плотности тона (с увеличением катодной плотности тока увеличивается),
- температуры электролита (с увеличением температуры ВТ уменьшается),
- наличия примесей в электролите,
- состояния катодной поверхности (в случае образования рыхлого катодного осадка истинная поверхность увеличивается, плотность тока уменьшается и ВТ также уменьшается).

Электролитическое осаждение цинка

Напряжение при электролизе цинковых растворов складывается из напряжения разложения сульфата цинка и напряжения, необходимого для преодоления сопротивления электролита, катода, анода, штанг.

- Общее напряжение на ванне E_v при электролизе цинка определяется уравнением

$$E_v = (E_a - E_k) + E_{эл} + E_{кон} + E_{шл}$$

где $(E_a - E_k)$ - напряжение разложения $ZnSO_4$, выраженное через разность потенциалов анода и катода (75-77 %); $E_{эл}$ (15-17 %), $E_{кон}$ (1-2 %) и $E_{шл}$ (1-5 %) - потери напряжения соответственно в электролите, контактах и в анодном шламе. (Шлам – нерастворимый MnO_2 и некоторые примеси As, Sb, Cu, Ni)

Теоретическое напряжение разложения сульфата цинка составляет 2,45 В (- 0,76 В на катоде и +1,69 В на аноде). Практически напряжение на ванне составляет 3,4-3,6 В.

Напряжение **зависит** от плотности тока (с увеличением плотности тока напряжение на ванне увеличивается), температуры (с увеличением температуры электролита напряжение на ванне падает), кислотности (с повышением кислотности электролита напряжение на ванне уменьшается) и расстояния между электродами (с увеличением расстояния между электродами напряжение на ванне увеличивается).

Электролитическое осаждение цинка

Эффективность использования электроэнергии в процессе осаждения цинка также оценивают по расходу энергии на тонну катодного цинка. На практике для получения одной тонны цинка расходуется 3000 - 3300 квт·ч электроэнергии.

$$W = (Q \cdot E_{\text{в}} \cdot 1000) / P, \text{ квт} \cdot \text{ч} / \text{т}$$

Расход энергии является также зависимой от ряда факторов величиной.

- чем выше плотность тока, тем больше расходуется энергии,
- с повышением кислотности электролита расход энергии падает до известного предела (при одинаковой плотности тока), а затем вновь повышается.

Оптимальную плотность тока и кислотность электролита выбирают с учетом многих факторов, способствующих получению более дешевого цинка.

Электролитическое осаждение цинка

- Основное оборудование электролизного цеха – ванна с анодами и катодами, токопроводящими шинами, приспособлениями для подвода и отвода электролита и его охлаждения. Ванны для электролиза изготавливают из дерева или железобетона. Внутренние стенки ванны футеруют рольным свинцом, полихлорвинилом или листовым винипластом.
- В ванну с внутренними размерами, м: длина 2,0-3,9; ширина 0,7-0,9; глубина 1,0-1,5 устанавливают 28-32 катода и 29-33 анода. Расстояние между катодом и анодом 20-30 мм.
- Аноды отливают из свинца чистотой 99,99 % с добавкой 1 % серебра для прочности, лучшей электропроводности (служат 3-4 года). Поверхность анода выполняют гладкой или рифленой.
- Катоды изготавливают из холоднокатаного алюминиевого листа толщиной 3-4 мм. Для уменьшения дендритообразования на краях катоды делают на 20-30 мм шире и длиннее анодов. На края катодов для предупреждения осаждения на них цинка надевают деревянные или резиновые рейки. Катодный лист приваривают к алюминиевой штанге, на одном конце которой прикрепляют или приваривают медный контакт.

Электролитическое осаждение цинка

В процессе электролиза раствора сульфата цинка за счет проходящего тока выделяется значительное количество тепла. Поэтому требуется отвод избыточного тепла путем **охлаждения электролита**. Охлаждение цинкового электролита вне ванн (централизованное) или непосредственно в ваннах (индивидуальное) позволяет поддерживать его температуру в допустимых пределах (33-38 °С).

- Обслуживание ванн при электролизе цинка сводится к указанным ниже операциям:
 - 1) контроль за составом и температурой электролита;
 - 2) периодическая сдирка катодного цинка;
 - 3) контроль за состоянием ванн, контактов и змеевиков и их обслуживание;
 - 4) регулирование скорости циркуляции электролита;
 - 5) периодическая очистка ванн и анодов от шлама.

С д и р к у цинка с катодов производят обычно раз в сутки. Снятие доброкачественного осадка с хороших катодов не представляет затруднений. Причиной трудной сдирки цинка является присутствие в растворе фторид-иона (более 30 мг/л).

Катодные листы имеют развитую поверхность и при хранении на воздухе легко окисляются.

Поэтому выпуск цинка предусмотрен в виде чушек определенной формы и массы.

Катодный цинк переплавляют в электропечах (индукционных) при температуре 460-500 °С под слоем флюса – хлористого аммония (0,5 - 0,6 % от массы чушкового цинка). Хлористый аммоний разрушает оксидную пленку на поверхности катодных листов и способствует слиянию корольков расплавленного металла.