ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online) УДК 544.42:542.61:546.47 DOI: 10.18503/1995-2732-2024-22-1-29-38



КИНЕТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКА ЩЕЛОЧЬЮ

Якорнов С.А.¹, Мальцев Г.И.², Воинков Р.С.^{2, 3}, Гребнева А.А.²

¹ ОАО «Уральская горно-металлургическая компания», Верхняя Пышма, Россия

² АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия

³ Технический университет УГМК, Верхняя Пышма, Россия

Аннотация. Постановка задачи (актуальность работы). Цинксодержащие промпродукты металлургического производства представляют высокую экологическую опасность, оставаясь потенциальным альтернативным источником цинка и сопутствующих металлов. Цель работы. Изучение кинетических закономерностей выщелачивания цинка из состава CaO·ZnO, образующегося при спекании пыли электродуговых печей с известняком. Используемые методы. Объектом исследования служил спек пыли электродуговых печей с известняком, который выщелачивали едким натром. Анализ исходных материалов выполнен атомно-эмиссионными спектральными методами с индуктивно-связанной плазмой и искровым источником возбуждения спектра, а также рентгенофазовым методом. Новизна. Спек, составляющий 11,9% Zn, 28,5% Ca, 16,6% Fe, 0,38% Mg, 0,14% Pb, <0,05% Cl, получали для перевода цинка в легкорастворимую форму CaO ZnO. Результат. Выщелачивание спека проводили при следующих условиях: исходная концентрация цинка C_o = 0,202-0,456 г-ион/дм³; концентрация щелочи 9,2 моль/дм³ NaOH; отношение $\mathcal{W}/T = 4-9$; скорость перемешивания пульпы V = 20 рад с⁻¹; температура T = 333 - 363 K; продолжительность процесса $\tau = 2.5$ ч. Цинк переходил в раствор в виде тетрагидроксоцинката натрия Na₂[Zn(OH)₄], а кальций оставался в малорастворимом остатке Ca(OH)₂, который вступает во взаимодействие с CO₂ и образует нерастворимый карбонат кальция CaCO₃. Режим выщелачивания спека соответствует кинетическому механизму, когда скорость процесса определяется протеканием химической реакции растворения цинка, с величиной энергии активации E = 41,57 кДж/моль. Практическая значимость. Полученные сведения позволяют определить пути интенсификации процесса: дополнительное измельчение твердой фазы перед обработкой щелочью; периодическое или непрерывное активирование поверхности частиц дисперсной фазы для снятия пленки побочных продуктов реакции – гидроксидов металлов-примесей и карбоната кальция; повышение температуры пульпы; перевод извлекаемого целевого элемента в форму хорошо растворимого соединения.

Ключевые слова: пыли электродуговых печей, известняк, обжиг, цинк, выщелачивание, едкий натр, кинетика, внешняя диффузия, энергия активации, концентрация, скорость перемешивания, температура

© Якорнов С.А., Мальцев Г.И., Воинков Р.С., Гребнева А.А., 2024

Для цитирования

Кинетический режим выщелачивания цинка щелочью / Якорнов С.А., Мальцев Г.И., Воинков Р.С., Гребнева А.А. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2024. Т. 22. №1. С. 29-38. https://doi.org/10.18503/1995-2732-2024-22-1-29-38



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License. The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

www.vestnik.magtu.ru

A KINETIC MODE OF ZINC LEACHING WITH ALKALI

Yakornov S.A.¹, Maltsev G.I.², Voinkov R.S.^{2, 3}, Grebneva A.A.²

¹ OJSC Ural Mining and Metallurgical Company, Verkhnyaya Pyshma, Russia

² JSC Uralelektromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia

³ UMMC Technical University, Verkhnyaya Pyshma, Russia

Abstract. Problem Statement (Relevance). Zinc-containing intermediate products of metallurgy pose a high environmental hazard, remaining a potential alternative source of zinc and related metals. Objectives. The research is aimed at studying the kinetic patterns of zinc leaching from the composition of CaO·ZnO formed by sintering the dust of electric arc furnaces with limestone. Methods Applied. The subject of the study was sintered dust of electric arc furnaces with limestone, which was leached with caustic soda. The initial materials were analyzed by atomic emission spectral methods with inductively coupled plasma and a spark source of spectrum excitation, and by the X-ray phase method. Originality. Sintered dust, showing a percentage composition of 11.9 Zn; 28.5 Ca; 16.6 Fe; 0.38 Mg; 0.14 Pb; 0.05 Cl, was produced to convert zinc into an easily soluble form of CaO·ZnO. Results. Leaching of the sinter was carried out under the following conditions: initial zinc concentration $C_0 = 0.202-0.456$ g-ion/dm³; alkali concentration was 9.2 mol/dm³ NaOH; a solid-liquid ratio was 4-9; pulp mixing rate V = 20 rad s⁻¹; temperature T = 333-363 K; duration $\tau = 2.5$ h. Zinc passed into the solution in the form of sodium tetrahydroxocincate Na₂[Zn(OH)₄], and calcium remained in slightly soluble residue Ca(OH)₂, which interacts with CO₂ and forms insoluble calcium carbonate CaCO₃. The leaching mode of the sinter corresponds to the kinetic mechanism, when the rate of the process is determined by the chemical reaction of zinc dissolution with an activation energy value of E = 41.57 kJ/mol. **Practical Relevance.** The obtained information contributes to determining ways to intensify the process: additional grinding of the solid phase before alkali treatment; periodic or continuous activation of the surface of the dispersed particles to remove the film of reaction by-products: hydroxides of metal impurities and calcium carbonate; increase in pulp temperature; and transfer of the extracted target element into the form of a highly soluble compound.

Keywords: electric arc furnace dust, limestone, roasting, zinc, leaching, caustic soda, kinetics, external diffusion, activation energy, concentration, mixing rate, temperature

For citation

Yakornov S.A., Maltsev G.I., Voinkov R.S., Grebneva A.A. A Kinetic Mode of Zinc Leaching with Alkali. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2024, vol. 22, no. 1, pp. 29-38. https://doi.org/10.18503/1995-2732-2024-22-1-29-38

Введение

В пыли электродуговых печей (ЭДП) одной из основных форм цинка является феррит цинка (ZnFe₂O₄), трудно поддающийся химическому растворению в водных растворах. Обработка пыли ЭДП оксидом кальция CaO преобразует ZnFe₂O₄ в CaO·ZnO и Ca₂Fe₂O₅ без карботермического восстановления. Также обеспечивается преимущественное удаление хлоридов, фторидов и тяжелых металлов при нагревании практически без потери цинка или железа при испарении. Выщелачивание цинка, которое включает растворение ZnO либо в кислых, либо в щелочных растворах, позволяет извлекать цинк из пыли, обработанной СаО [1-6]. Поскольку пыль ЭДП относится к категории опасных отходов, обработка пыли важна и для защиты окружающей среды [7, 8]. Предложено несколько различных методов извлечения цинка из пыли ЭДП, включая пирометаллургический процесс, гидрометаллургический процесс и гибридный процесс - термическое восстановление с последующим выщелачиванием [9, 10]. Широко используется пирометаллургический процесс Вельца [11, 12]. Как с экологической, так и с экономической точки зрения этот процесс сопряжен с некоторыми проблемами: он требует углерода в качестве восстановителя и использования относительно высоких температур для получения неочищенного ZnO, который имеет небольшую коммерческую ценность и требует дальнейшей очистки [13-15].

Преимуществом гидрометаллургического процесса извлечения цинка из пыли ЭДП является его низкое энергопотребление [9]. Выщелачивание ZnO возможно как в щелочной, так и в кислой среде. С другой стороны, большая часть цинка в пыли ЭДП находится в форме ZnFe₂O₄. Поскольку это соединение очень стабильно и нерастворимо в щелочных или кислых средах при умеренных условиях, эффективность выщелачивания цинка с использованием гидрометаллургического процесса очень низкая [16]. Сообщалось, что эффективность выщелачивания цинка из пыли ЭДП обычными методами выщелачивания с использованием раствора NaOH составляет ~85%, в то время как для достижения высокого коэффициента извлечения требуются высокая концентрация и высокая температура [7, 14-17]. Обычное сернокислотное выщелачивание

цинка из пыли ЭДП обеспечивает низкую эффективность выщелачивания – 75-80% [18-25]. Однако следует отметить, что содержание хлоридов и фторидов в пыли вызывает проблемы [9].

В этом исследовании была изучена возможность щелочного выщелачивания спека пыли ЭДП с известняком (смеси фаз оксида цинка и оксида кальция) с использованием раствора NaOH для селективного выщелачивания цинка по сравнению с железом и кальцием:

$$\begin{aligned} &\text{CaO·ZnO} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \\ & \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4] + \text{Ca(OH)}_2. \end{aligned}$$

Гидроксид кальция вступает во взаимодействие с углекислым газом и образует нерастворимый карбонат кальция и воду:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Также было изучено влияние температуры, исходной концентрации цинка и соотношения жидкое/твердое (Ж/Т). Установлено, что из обработанной оксидом кальция пыли раствором NaOH извлекается значительно больше цинка, чем из исходной пыли. Почти полное извлечение цинка из обработанной CaO пыли было достигнуто без какого-либо заметного растворения железа и кальция, которые оставались в виде Ca₂Fe₂O₅ и Ca₃Fe₂(OH)₁₂ в остатке выщелачивания, который может быть использован в сталелитейной промышленности в качестве флюса для дефосфорилирования горячего металла или сырья для доменной печи.

Целью работы являлось изучение кинетических закономерностей выщелачивания цинка из состава CaO·ZnO, образующегося при спекании пыли электродуговых печей с известняком, выявление механизмов, по которым протекают химические взаимодействия, что позволит наиболее эффективно влиять на скорость лимитирующей стадии процесса, минимизируя трудовые и материальные затраты по рекуперации цинка в товарный продукт.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования служил спек пыли электродуговых печей с известняком, который получали для перевода цинка в легкорастворимую форму CaO·ZnO. Исходный материал измельчали на истирателе вибрационном лабораторном ИВС-4 до порошка с размером частиц ~0,04 мм и выходом ~97% состава, %: 11,9 Zn; 28,5 Ca; 16,6 Fe; 0,38 Mg; 0,14 Pb; < 0,05 Cl. Фазовый и гранулометрический состав измельченного цинксодержащего материала приведен в **табл. 1** и **2**.

Для проведения экспериментов по выщелачиванию цинка использовали фракцию -0,1 мм, для которой по методике И 9106-13-2021 определили:

плотность (истинная плотность, удельный вес) – 3,676 г/см³ (расчетная ориентировочная плотность по данным РФА – 3,872 г/см³);

насыпная плотность (насыпной вес, объемный вес) – 1,371 г/см³.

Опыты по выщелачиванию спека едким натром проводили в статических условиях в следующих диапазонах исследованных параметров процесса: $C_{o(Zn)} = 0,202-0,456$ г-ион/дм³ – исходная концентрация цинка в пульпе; $C_o = 9,2$ моль/дм³ NaOH – исходная концентрация выщелачивающего реагента; Ж/Т = 4-9; V = 20 рад/с – скорость перемешивания пульпы; 333-363 К – температура; 2,5 ч – продолжительность процесса. В результате цинк из состава спека переходил в раствор в виде тетрагидроксоцинката натрия, а кальций в основном оставался в малорастворимом остатке гидроксида.

Таблица 1. Фазовый состав измельченного цинксодержащего материала (данные РФА)

T a ble 1. Phase composition of the crushed zinc-containing material (data of the X-ray phase analysis)

Химическая формула	Объемная доля фазы, %	Плотность, г/см ³
$Ca_2Fe_2O_5$	49	4,04
CaO	32	3,37
ZnO	9	5,61
Na ₂ O ₂	9	2,80
TeO ₂	1	5,67
SiO ₂	< 0,01	2,65

Таблица 2. Гранулометрический состав измельченного цинксодержащего материала

Table 2. Granulometric composition of crushed zinc-containing material

Крупность частиц	Содержание, %		
Более 100 мкм (+0,1 мм)	3,01		
От 71 до 100 мкм (-0,1 + 0,071 мм)	3,04		
От 40 до 71 мкм (-0,071 + 0,040 мм)	15,75		
Менее 40 мкм (-0,040 мм)	78,20		

Химический анализ металлургических пылей и спека с известняком выполнен атомно-эмиссионным спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой (оборудование – спектрометр оптико-эмиссионный «Spectroblue») и атомно-эмиссионным спектральным методом с искровым источником возбуждения спектра (оборудование – спектрометр эмиссионный «Spectrolab M12»). Образцы пылей и спека также исследовали рентгенофазовым анализом на дифрактии 20 = 15-80° в излучении Ка С_о с шагом 0,025° с использованием позиционно-чувствительного детектора LynxEye; общее время записи дифрактограммы 7,5 ч, эквивалентное время на шаг 1860 с. Качественный фазовый анализ выполнялся с исполь-

зованием пакета Bruker DiffracSuite EVA v6.0 и базы данных эталонных дифракционных спектров ICDD PDF-2 (v. 2019). Количественный фазовый анализ проводился в пакете полнопрофильного анализа Bruker TOPAS 5.0 по методу Ритвельда, кристаллические структуры взяты из базы данных Crystallography Open Database.

При выполнении работ по щелочному растворению цинка использовали *метод начальных скоростей* [26, 27], который позволяет не учитывать изменение поверхности частиц в навеске продукта и плотность оболочки продукта реакции в случае его образования, а также обеспечивает достаточный избыток реагента, используемого для выщелачивания.

Результаты исследования и их обсуждение

Ранее выполненными исследованиями по выщелачиванию спека едким натром, проведенными в статических условиях в следующих диапазонах исследованных параметров процесса: C_o = 0,202 г-ион/дм³; 5-9 моль/дм³ NaOH; Ж/Т = 9; V = 10-20 рад/с; T = 333-363 К; т = 0,5-2,5 ч, было установлено, что процесс регулируется внешнедиффузионным механизмом переноса растворенных реагента и продуктов реакции через слой жидкости, примыкающий к поверхности частиц дисперсной фазы с энергией активации Е = 12,44 кДж/моль. При увеличении концентрации щелочи до 10-12 моль/дм³ NaOH и понижении температуры системы до T = 293-323 К процесс образования труднорастворимых гидроксидов металлов-примесей и карбоната кальция в поверхностном слое частиц дисперсной фазы усиливается, существенно затрудняя взаимный перенос через малорастворимый слой исходных реагентов и продуктов реакции. В результате лимитирующей стадией выщелачивания цинка становится внутридиффузионный механизм с энергией активации Е = 22,1 кДж/моль. При переходе от внешне- к внутридиффузионной стадии и отсутствии лимитирования процесса диффузионным переносом $(10 > C_{NaOH} > 9$ моль/дм³; $V \ge 20$ рад·с⁻¹; $T \ge 293$ K) возможна реализация кинетического механизма, когда скорость процесса определяется протеканием химической реакции растворения цинка.

Известно, что на скорость гетерогенной химической реакции влияет объемная концентрация твердой фазы S/V (близкое по смыслу Т/Ж), определяющая запись и размерность константы скорости реакции в уравнении первого порядка [28, 29]:

$$\ln\left[\frac{C_{o}}{C_{o}-C}\right] = p \cdot \tau = k \cdot \left(\frac{S}{V}\right) \cdot \tau; \qquad (1)$$

$$\ln\left[\frac{Q_{o}}{Q_{o}-Q}\right] = k \cdot S \cdot \tau, \qquad (2)$$

где k – константа скорости реакции, дм·с⁻¹; C_0/Q_0 – концентрация/количество выщелачиваемого элемента

в пульпе, моль(г-ион)/дм³; C/Q – концентрация/количество выщелачиваемого элемента в растворе, моль(г-ион)/дм³; S – площадь дисперсной фазы, дм²; V – объем пульпы, дм³; τ – продолжительность процесса, с.

Скорость реакции v, моль(г-ион)·дм⁻³·c⁻¹, можно рассчитать по концентрации/количеству продукта реакции. Для оценки кинетики также использовали «удельные» скорости v_{ya} , моль(г-ион)·дм⁻²·c⁻¹:

$$v_{yx} = \frac{dC/d\tau}{S/V} = \frac{dC}{d\tau} \cdot \frac{V}{S};$$
(3)

$$v_{\rm yg} = \frac{dQ}{d\tau} \cdot \frac{1}{S}.$$
 (4)

Для определения энергии активации гетерогенной химической реакции *E*, Дж/моль, использовали уравнение Аррениуса:

$$\ln k = \ln k_o - \left(\frac{E}{RT}\right),\tag{5}$$

$$k = k_o \cdot e^{\frac{E}{RT}},\tag{6}$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, дм·с⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

$$E = \frac{R \cdot \ln(k_2 / k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}.$$
 (7)

Энергию активации можно определить графическим способом, для чего в координатах « $\ln k - 1/T$ » строят прямолинейную зависимость, для которой определяют величину тангенса угла наклона tgy, K⁻¹:

$$E = R \cdot tg\gamma. \tag{8}$$

Величина энергии активации E не зависит от температуры, её численное значение определяется характером исследуемого процесса.

В ходе проведенных исследований установлено, что степень выщелачивания цинка α из спека пыли электродуговых печей с известняком (**рис. 1**) возрастает по мере увеличения исходного количества цинка Q_0 . Количество металла в растворе Q определяется объемной концентрацией твердой фазы S/V, когда при постоянном объеме пульпы количество растворенного цинка пропорционально площади твердой фазы S (**рис. 2**).

Скорости выщелачивания dá/dt и увеличения количества цинка в растворе dQ/dt для начальных участков кинетических кривых ($\dot{\alpha} \le 0,3$) dá/dt = (1,0--1,29)·10⁻³ c⁻¹, dQ/dt = (0,9-2,65)·10⁻⁴ г-ион·c⁻¹ превышают на порядок аналогичные показатели по мере увеличения продолжительности процесса ($\dot{\alpha} > 0,3$), а именно: dá/dt = (0,9-1,19)·10⁻⁴ c⁻¹, dQ/dt = (0,8-2,4)·10⁻⁵ г-ион·c⁻¹ (табл. 3).



- Рис. 1. Кинетические кривые выщелачивания цинка едким натром по мере увеличения Q_o, г-ион: 0,091 (1), 0,114 (2), 0,159 (3), 0,205 (4) (9,2 моль/дм³NaOH; V = 20 рад·с⁻¹, T = 333 K)
- Fig. 1. Kinetic curves of zinc leaching with caustic soda with an increase in Q_0 , g-ion: 0.091 (1); 0.114 (2); 0.159 (3); 0.205 (4) (9.2 mol/dm³ NaOH; $V = 20 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, T = 333 K)



Рис. 2. Зависимость количества растворенного цинка от продолжительности при площади поверхности *S*, дм²: 547 (*1*), 684 (2), 957 (*3*), 1231 (*4*) (9,2 моль/дм³ NaOH; *V* = 20 рад·с⁻¹; *T* = 333 K)

Fig. 2. Dependence between the amount of dissolved zinc and the duration at surface area *S*, dm²: 547 (*1*); 684 (2); 957 (3); 1231 (4) (9.2 mol/dm³ NaOH; $V = 20 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, T = 333 K)

Таблица 3. Показатели процесса выщелачивания спека с различным количеством цинка Q_{0} и площадью поверхности *S*

T a ble 3. Leaching process parameters of the sinter with different amounts of zinc Q_0 and surface area S

$Q_{\rm o}$, г-ион	$d\dot{\alpha}/d\tau, c^{-1}$ *	<i>S</i> , дм ²	$\mathrm{d}Q/\mathrm{d} au$, г-ион $\cdot \mathrm{c}^{-1}$	NaOH, моль/дм ³	<i>Т</i> , К	<i>V</i> , рад·с ⁻¹
0,091	$1,0.10^{-3}$	547,1	0,91.10-4			
0,114	$1,167 \cdot 10^{-3}$	684	1,33.10-4			
0,159	$1,25 \cdot 10^{-3}$	957	$1,988 \cdot 10^{-4}$			
0,205	$1,292 \cdot 10^{-3}$	1231	$2,648 \cdot 10^{-4}$			
$Q_{ m o}$, г-ион	$d\dot{lpha}/d au, c^{-1}$ **	<i>S</i> , дм ²	$\mathrm{d}Q/\mathrm{d}\tau$, г-ион с ⁻¹	9,2	333	20
0,091	$0,917 \cdot 10^{-4}$	547,1	0,833·10 ⁻⁵			
0,114	$1,083 \cdot 10^{-4}$	684	$1,235 \cdot 10^{-5}$			
0,159	$1,146 \cdot 10^{-4}$	957	$1,821 \cdot 10^{-5}$			
0,205	$1,187 \cdot 10^{-4}$	1231	2,433.10-5			

* Для начального участка кинетических кривых ($\dot{\alpha} \le 0,3$).

** Для участка кинетических кривых ($\dot{\alpha} > 0,3$).

Графический способ определения значений удельной скорости выщелачивания цинка из спека v_{y_A} сводится к построению прямолинейных зависимостей в координатах « $dQ/dS - \tau$ », тангенс угла наклона которых соответствует $tg\phi = dQ/dS \cdot \tau = v_{y_A}$ (рис. 3). Удельная скорость растворения цинка возрастает в диапазоне (1,66-2,15)·10⁻⁷ г-ион/дм²·с при увеличении значений поверхности дисперсной фазы S = 547-1231 дм² пропорционально изменению объемной концентрации твердой фазы *S/V* (табл. 4).

Степень выщелачивания цинка $\dot{\alpha}$ из спека возрастает по мере увеличения температуры процесса в интервале 333-363 К (**рис. 4**). Скорость растворения цинка d $\dot{\alpha}/d\tau$ для начальных участков кинетических кривых ($\dot{\alpha} \le 0,3$) d $\dot{\alpha}/d\tau = (1,3-3,0) \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ на порядок

превышает аналогичные показатели по мере увеличения продолжительности процесса ($\dot{\alpha} > 0,3$), а именно $d\dot{\alpha}/d\tau = (1,19-2,77)\cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (табл. 5).

Графический способ определения значений удельной скорости выщелачивания цинка из спека $v_{y_{\pi}}$ в зависимости от температуры сводится к построению прямолинейных зависимостей в координатах « $dQ/dS - \tau$ », тангенс угла наклона которых соответствует tg $\varphi = dQ/dS \cdot \tau = v_{y_{\pi}}$ (**рис. 5**). Удельная скорость растворения цинка возрастает в диапазоне (2,15-5,0)·10⁻⁷ гион/дм²·с ($\dot{\alpha} \le 0,3$) и (1,98-4,6)·10⁻⁸ г-ион/дм²·с ($\dot{\alpha} \le 0,3$) при увеличении значений температуры T = 333-363 К (см. **табл. 5**). Константа скорости реакции растворения цинка возрастает: $k = (1,26-4,34) \cdot 10^{-6}$ дм/с (**табл. 6**).



- Рис. 3. Зависимость параметра dQ/dSот продолжительности растворения цинка и значений *S*, дм²: 547 (*1*), 684 (2), 957 (*3*), 1231 (*4*) (9,2 моль/дм³ NaOH; V = 20 рад·с⁻¹; T = 333 K)
- Fig. 3. Dependence between the dQ/dS parameter and the duration of zinc dissolution and *S*, dm²: 547 (1); 684 (2); 957 (3); 1231 (4) (9.2 mol/dm³ NaOH; V = 20 rad s⁻¹, T = 333 K)



- Рис. 4. Кинетические кривые выщелачивания цинка едким натром по мере увеличения температуры *T*, K: 333 (*1*), 343 (*2*), 353 (*3*), 363 (*4*) (9,2 моль/дм³ NaOH; V = 20 рад·с⁻¹, S = 1231 дм²)
- Fig. 4. Kinetic curves of zinc leaching with caustic soda with an increase in *T*, K: 333 (1); 343 (2); 353 (3); 363 (4) (9.2 mol/dm³ NaOH; $V = 20 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, $S = 1231 \text{ dm}^2$)

- Таблица 4. Показатели процесса выщелачивания спека с различной площадью поверхности *S*
- T a ble 4. Leaching process parameters of the sinter with different surface area S

<i>S</i> , дм ²	$dQ/dS \cdot \tau = v_{yg} = tg\phi,$ г-ион/дм ² · c	NaOH, моль/дм ³	<i>Т</i> , К	<i>V</i> , рад∙с ⁻¹
547,1	1,663.10-7			
684	1,944·10 ⁻⁷	0.2	222	20
957	$2,077 \cdot 10^{-7}$	9,2	333	20
1231	2,151.10-7			



- Рис. 5. Зависимость параметра dQ/dSот продолжительности растворения цинка и увеличения температуры *T*, K: 333 (*1*), 343 (*2*), 353 (*3*), 363 (*4*) (9,2 моль/дм³ NaOH; V = 20 рад·с⁻¹; S = 1231 дм²)
- Fig. 5. Dependence between dQ/dS and the duration of zinc dissolution and an increase in temperature *T*, K: 333 (1); 343 (2); 353 (3); 363 (4) (9.2 mol/dm³ NaOH; $V = 20 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, $S = 1231 \text{ dm}^2$)

Для вычисления энергии активации процесса выщелачивания цинка из спека определяют тангенс угла наклона линейной зависимости, построенной в координатах «lnk – 1/T», который равен tg $\gamma = 5 \cdot 10^3$ (**рис. 6**). Значение энергии активации $E = R \cdot tg\gamma =$ = 8,314 \cdot 5 \cdot 10³ = 4,168 \cdot 10⁴ Дж/моль, что по данному показателю соответствует протеканию процесса растворения цинка из спека в кинетической области.

Таким образом, при отсутствии лимитирования процесса диффузионным переносом ($C_{\text{NaOH}} = 9,2$ моль/дм³, V = 20 рад·с⁻¹, T = 333 K) при увеличении объемной концентрации цинксодержащего спека $S/V = (1,216-2,736)\cdot10^3$ дм⁻¹ выщелачивание подчиняется кинетическому механизму, когда скорость процесса определяется протеканием химической реакции растворения цинка с энергией активации 41,57 кДж/моль.

<i>Т</i> , К	$d\dot{\alpha}/d\tau$, c^{-1} *	$\mathrm{d}Q/\mathrm{d}S\cdot\tau = v_{\mathrm{yg}} = \mathrm{tg}\lambda$	NaOH, моль/дм ³	<i>S</i> , дм ²	<i>V</i> , рад·с ⁻¹
333	1,292.10-3	2,151.10-7			
343	$1,825 \cdot 10^{-3}$	3,038.10-7			
353	$2,417 \cdot 10^{-3}$	$4,025 \cdot 10^{-7}$			
363	$3,008 \cdot 10^{-3}$	$5,013 \cdot 10^{-7}$			
<i>Т</i> , К	$d\dot{\alpha}/d\tau$, c^{-1} **	$dQ/dS \cdot \tau$	9,2	1231	20
333	$1,187 \cdot 10^{-4}$	1,975·10 ⁻⁸	-		
343	1,688.10-4	$2,807 \cdot 10^{-8}$			
353	$2,229 \cdot 10^{-4}$	3,708·10 ⁻⁸			
363	$2,771 \cdot 10^{-4}$	4,609.10-8			

Таблица 5. Показатели процесса выщелачивания спека с различной температурой T T a ble 5. Leaching process parameters of the sinter with different temperature T

* Для начального участка кинетических кривых ($\dot{\alpha} \le 0,3$).

** Для участка кинетических кривых ($\alpha > 0,3$).

Таблица 6. Показатели процесса выщелачивания спека с различной температурой T T a ble 6. Leaching process parameters of the sinter with different temperature T

Т, К	<i>k</i> , дм/с	Е, Дж/моль	tgγ, K ⁻¹	<i>k</i> _o , дм/с	Параметры процесса
333	1,256.10-6				0.2
343	1,949.10-6	$4,157 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{3}$	4,168	$S = 1231 \text{ gm}^2$ $V = 20 \text{ pauso}^{-1}$
353	2,937.10-6				
363	4,338.10-6				v – 20 pag c



- Рис. 6. Зависимость логарифма константы скорости реакции lnk от обратной температуры 1/T при выщелачивании цинка из спека $(tg\gamma = 5,0\cdot 10^3, K^{-1}, E = 4,157\cdot 10^4 Дж/моль, k_o = 4,168 дм/с)$
- Fig. 6. Dependence between the logarithm of the lnk reaction rate constant and inverse temperature 1/T during zinc leaching from the sinter $(tg\gamma = 5.0 \cdot 10^3, K^{-1}; E = 4.157 \cdot 10^4 \text{ J/mol}; k_0 = 4.168 \text{ dm/s})$

Заключение

Полученные сведения о кинетике выщелачивания цинка из спека пыли электродуговых печей с известняком позволяют определить пути интенсификации процесса, предусматривающие: дополнительное измельчение твердой фазы перед обработкой щелочью для увеличения её удельной поверхности; периодическое или непрерывное активирование поверхности частиц дисперсной фазы в процессе выщелачивания для снятия пленки побочных продуктов реакции – гидроксидов металлов-примесей и карбоната кальция; повышение температуры пульпы; перевод извлекаемого целевого элемента в форму хорошо растворимого соединения.

Список источников

- The selective alkaline leaching of zinc oxide from Electric Arc Furnace dust pre-treated with calcium oxide / Chairaksa-Fujimoto R., Maruyama K., Miki T., Nagasaka T. // Hydrometallurgy. 2016, vol. 159, pp. 120-125. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.11.009
- Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust / Havlík T., Souza B.V., Bernardes A.M., Schneider I.A.H. // Journal of Hazardous Materials. 2006, vol. 135, iss. 1-3, pp. 311-318. https:// doi.org/10.1016/ j.jhazmat.2005.11.067
- Pickles C.A. Thermodynamic modelling of the formation of zinc-manganese ferrite spinel in electric arc furnace dust // Journal of Hazardous Materials. 2010, vol. 179, iss. 1-3, pp. 309-317. https://doi.org/10.1016/ j.jhazmat.2010.03.005

- Martins F.M., Neto J.M.R., Cunha C.J. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust // Journal of Hazardous Materials. 2008, vol. 154, iss. 1-3, pp. 417-425. https://doi.org/ 10.1016/j.jhazmat.2007. 10.041
- Orhan G. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium // Hydrometallurgy. 2005, vol. 78, iss. 3-4, pp. 236-245. https://doi.org/10.1016/j.hydromet. 2005.03. 002
- Long and short-term performance of a stabilized/solidified electric arc furnace dust / Pereira C.F., Galiano Y.L., Rodríguez-Piñero M.A., Parapar J.V. // Journal of Hazardous Materials. 2007, vol. 148, iss. 3, pp. 701-707. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007. 03.034
- Dutra A.J.B., Paiva P.R.P., Tavares L.M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust // Minerals Engineering. 2006, vol. 19, iss. 5, pp. 478-485. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.013
- Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid / Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Katsiapi A., Agatzini-Leonardou S. // Journal of Hazardous Materials. 2010, vol. 179, iss. 1-3, pp. 1-7. https://doi.org/10.1016/ j.jhazmat.2010.01.059
- Leclerc N., Meux E., Lecuire J.-M. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites // Hydrometallurgy. 2003, vol. 70, iss. 1-3, pp. 175-183. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00079-3
- Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO / Ruiz O., Clemente C., Alonso M., Alguacil F.J. // Journal of Hazardous Materials. 2007, vol. 141, iss. 1, pp. 33-36. https://doi.org/10.1016/ j.jhazmat.2006.06.079
- Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective carbothermic reduction of electric arc furnace dust // Journal of Hazardous Materials. 2008, vol. 150, iss. 2, pp. 265-278. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007. 04.097
- Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust // Journal of Hazardous Materials. 2009, vol. 166, iss. 2-3, pp. 1030-1042. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat. 2008.11.110
- Gunter M., Vopel K.-H., Janssen W. Untersuchungen zur verwertung von stauben und schlammer aus den abgasreinigungen von hochofen- und blasstahlwerken im drehrohrofen // Stahl und Eisen. 1976, vol. 96, no. 24, pp. 1228-1238.
- 14. Caravaca C., Cobo A., Alguacil F.J. Considerations about the recycling of EAF flue dusts as source for the recovery of valuable metals by hydrometallurgical processes // Resources, Conservation and Recycling. 1994, vol. 10, iss. 1-2, pp. 35-41. https://doi.org/ 10.1016/0921-3449(94)90036-1
- Cruells M., Roca A., Núněz C. Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid // Hydrometallurgy. 1992, vol. 31, iss. 3,

pp. 213-231. https://doi.org/10.1016/0304-386X(92) 90119-K

- 16. Langová Š., Leško J., Matýsek D. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid // Hydrometallurgy. 2009, vol. 95, iss. 3-4, pp. 179-182. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.040
- Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution / Larba R., Boukerche I., Alane N., Habbache N., Djerad S., Tifouti L. // Hydrometallurgy. 2013, vol. 134-135, pp. 117-123. https://doi.org/10.1016/ j.hydromet.2013.02.002
- Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid / Havlik T., Turzakova M., Stopic S., Friedrich B. // Hydrometallurgy. 2005, vol. 77, iss. 1-2, pp. 41-50. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004. 10.008
- Yoshida T. Leaching of zinc oxide in acidic solution // Materials Transactions. 2003, vol. 44, no. 12, pp. 2489-2493. https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2489
- 20. Özverdİ A., Erdem M. Environmental risk assessment and stabilization/solidification of zinc extraction residue: I. Environmental risk assessment // Hydrometallurgy. 2010, vol. 100, iss. 3-4, pp. 103-109. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.011
- 21. Cruells M., Roca A., Núněz C. Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid // Hydrometallurgy. 1992, vol. 31, iss. 3, pp. 213-231. https://doi.org/10.1016/0304-386X (92)90119-K
- 22. Langová Š., Riplová J., Vallová S. Atmospheric leaching of steel-making wastes and the precipitation of goethite from the ferric sulphate solution // Hy-drometallurgy. 2007, vol. 87, no. 3-4, pp. 157-162. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.002
- 23. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: downstream processing and zinc recovery by electrowinning // Tsakiridis P.E., Oustadakis P., Katsiapi A., Agatzini-Leonardou S. // Journal of Hazardous Materials. 2010, vol. 179, iss. 1-3, pp. 8-14. https://doi.org/10.1016/ j.jhazmat.2010.04.004
- 24. Langová Š., Matýsek D. Zinc recovery from steelmaking wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation // Hydrometallurgy. 2010, vol. 101, iss. 3-4, pp. 171-173. https://doi.org/10.1016/j.hydromet. 2010.01.003
- 25. Zinc recovery from purified electric arc furnace dust leach liquors by chemical precipitation / Xanthopoulos P., Agatzini-Leonardou S., Oustadakis P., Tsakiridis P.E. // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017, vol. 5, iss. 4, pp. 3550-3559. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.023
- 26. Кинетика выщелачивания галлия серной кислотой из фосфорсодержащего продукта / Касымова А.С., Абишева З.С., Жумартбаев Э.У., Пономарева Е.И. // Известия вузов. Цветная металлургия. 1990. №6. С. 72-75.
- 27. Кинетика выщелачивания цинка из шлака свинцо-

во-медного производства / Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Чистяков А.А., Балян Г.А. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. №10. С. 35-38.

- Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975. 224 с.
- 29. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата: Наука, 1986. 272 с.

References

- Chairaksa-Fujimoto R., Maruyama K., Miki T., Nagasaka T. The selective alkaline leaching of zinc oxide from electric arc furnace dust pre-treated with calcium oxide. Hydrometallurgy. 2016;159:120-125. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.11.009
- Havlík T., Souza B.V., Bernardes A.M., Schneider I.A.H. Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. Journal of Hazardous Materials. 2006;135(1-3):311-318. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat. 2005.11.067
- Pickles C.A. Thermodynamic modelling of the formation of zinc-manganese ferrite spinel in electric arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials. 2010;179(1-3):309-317. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat. 2010.03.005
- Martins F.M., Neto J.M.R., Cunha C.J. Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials. 2008;154(1-3):417-425. https://doi.org/ 10.1016/j.jhazmat.2007.10.041
- Orhan G. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. Hydrometallurgy. 2005;78(3-4):236-245. https://doi.org/ 10.1016/j.hydromet. 2005.03.002
- Pereira C.F., Galiano Y.L., Rodríguez-Piñero M.A., Parapar J.V. Long and short-term performance of a stabilized/solidified electric arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials. 2007;148(3):701-707. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.034
- Dutra A.J.B., Paiva P.R.P., Tavares L.M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. Minerals Engineering. 2006;19(5):478-485. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.013
- Oustadakis P., Tsakiridis P.E., Katsiapi A., Agatzini-Leonardou S. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid. Journal of Hazardous Materials. 2010;179(1-3):1-7. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.059
- Leclerc N., Meux E., Lecuire J.-M. Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. Hydrometallurgy. 2003;70(1-3):175-183. https://doi.org/10.1016/ S0304-386X(03)00079-3
- Ruiz O., Clemente C., Alonso M., Alguacil F.J. Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO. Journal of Hazardous Materials. 2007;141(1):33-36. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat. 2006.06.079

- Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective carbothermic reduction of electric arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials. 2008;150(2):265-278. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.097
- Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials. 2009;166(2-3):1030-1042. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat. 2008.11.110
- Gunter M., Vopel K.-H., Janssen W. Untersuchungen zur Verwertung von Stauben und Schlammer aus den Abgasreinigungen von Hochofen- und Blasstahlwerken im Drehrohrofen. Stahl und Eisen. 1976;96(24):1228-1238.
- 14. Caravaca C., Cobo A., Alguacil F.J. Considerations about the recycling of EAF flue dusts as source for the recovery of valuable metals by hydrometallurgical processes. Resources, Conservation and Recycling. 1994;10(1-2):35-41. https://doi.org/10.1016/0921-3449 (94)90036-1
- 15. Cruells M., Roca A., Núněz C. Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid. Hydrometallurgy. 1992;31(3):213-231. https://doi.org/10.1016/0304-386X(92) 90119-K
- Langová Š., Leško J., Matýsek D. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid. Hydrometallurgy. 2009;95(3-4):179-182. https://doi.org/10.1016/ j.hydromet.2008.05.040
- 17. Larba R., Boukerche I., Alane N., Habbache N., Djerad S., Tifouti L. Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution. Hydrometallurgy. 2013;134-135:117-123. https://doi.org/10.1016/ j.hydromet.2013.02.002
- 18. Havlik T., Turzakova M., Stopic S., Friedrich B. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. Hydrometallurgy. 2005;77(1-2):41-50. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.008
- 19. Yoshida T. Leaching of zinc oxide in acidic solution. Materials Transactions. 2003;44(12):2489-2493. https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2489
- Özverdİ A., Erdem M. Environmental risk assessment and stabilization/solidification of zinc extraction residue: I. Environmental risk assessment. Hydrometallurgy. 2010;100(3-4):103-109. https://doi.org/10.1016/ j.hydromet.2009.10.011
- 21. Cruells M., Roca A., Núněz C. Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid. Hydrometallurgy. 1992;31(3):213-231. https://doi.org/10.1016/0304-386X (92)90119-K
- Langová Š., Riplová J., Vallová S. Atmospheric leaching of steel-making wastes and the precipitation of goethite from the ferric sulphate solution. Hydrometallurgy. 2007;87(3-4):157-162. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.002
- 23. Tsakiridis P.E., Oustadakis P., Katsiapi A., Agatzini-Leonardou S. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: downstream processing and zinc recovery by electrowinning. Journal of Hazardous Materials.

2010;179(1-3):8-14. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat. 2010.04.004

- 24. Langová Š., Matýsek D. Zinc recovery from steelmaking wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation. Hydrometallurgy. 2010;101(3-4):171-173. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.01.003
- 25. Xanthopoulos P., Agatzini-Leonardou S., Oustadakis P., Tsakiridis P.E. Zinc recovery from purified electric arc furnace dust leach liquors by chemical precipitation. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017;5(4):3550-3559. https://doi.org/10.1016/j.jece. 2017.07.023
- 26. Kasymova A.S., Abisheva Z.S., Zhumartbaev E.U., Ponomareva E.I. Kinetics of gallium leaching with sulfuric acid from a phosphorus-containing product.

Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya [News of Universities. Non-Ferrous Metallurgy]. 1990;(6):72-75. (In Russ.)

- 27. Chirkst D.E., Cheremisina O.V., Chistyakov A.A., Balyan G.A. Kinetics of zinc leaching from leadcopper slag. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of Universities. Chemistry and Chemical Technology]. 2006;49(10):35-38. (In Russ.)
- Kakovsky I.A., Potashnikov Yu.M. *Kinetika* protsessov rastvoreniya [Kinetics of dissolution processes]. Moscow: Metallurgy, 1975, 224 p. (In Russ.)
- 29. Kakovsky I.A., Naboichenko S.S. *Termodinamika i kinetika gidrometallurgicheskikh protsessov* [Thermodynamics and kinetics of hydrometallurgical processes]. Alma-Ata: Nauka, 1986, 272 p. (In Russ.)

Поступила 04.12.2023; принята к публикации 12.01.2024; опубликована 28.03.2024 Submitted 04/12/2023; revised 12/01/2024; published 28/03/2024

Якорнов Сергей Александрович – кандидат технических наук, первый заместитель технического директора ОАО «Уральская горно-металлургическая компания», Верхняя Пышма, Россия. Email: s.yakornov@uralmine.com. ORCID 0000-0002-2507-3279

Мальцев Геннадий Иванович – доктор технических наук, старший научный сотрудник, главный специалист Исследовательского центра, АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия. Email: mgi@uralcopper.com. ORCID 0000-0002-0750-0070

Воинков Роман Сергеевич – кандидат технических наук, начальник Исследовательского центра, АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия; доцент кафедры металлургии, Технический университет УГМК, Верхняя Пышма, Россия. Email: R.Voinkov@uralcopper.com. ORCID 0000-0001-6697-1596

Гребнева Анна Александровна – кандидат химических наук, ведущий инженер-технолог Исследовательского центра, АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия. Email: vs_finder@mail.ru. ORCID 0009-0001-5605-1443

Sergey A. Yakornov – PhD (Eng.), First Deputy Technical Director, OJSC Ural Mining and Metallurgical Company, Verkhnyaya Pyshma, Russia. Email: s.yakornov@uralmine.com. ORCID 0000-0002-2507-3279

Gennady I. Maltsev – DrSc (Eng.), Senior Researcher, Chief Specialist of the Research Center, JSC Uralelektromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia. Email: mgi@uralcopper.com. ORCID 0000-0002-0750-0070

Roman S. Voinkov – PhD (Eng.), Head of the Research Center, JSC Uralelektromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia; Associate Professor of the Metallurgy Department, UMMC Technical University, Verkhnyaya Pyshma, Russia. Email: R.Voinkov@uralcopper.com. ORCID 0000-0001-6697-1596

Anna A. Grebneva – PhD (Chemistry), Lead Process Engineer of the Research Center, JSC Uralelektromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia. Email: vs finder@mail.ru. ORCID 0009-0001-5605-1443