

На правах рукописи



ЕГОРОВ Виталий Валерьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ
РАСТВОРОВ ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ ФТОРИД - ИОНОВ**

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

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

Официальные оппоненты: **Черемисина Ольга Владимировна**,
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет» (г. Санкт-Петербург), заведующая кафедрой физической химии

Якорнов Сергей Александрович,
кандидат технических наук, ООО «УГМК-Холдинг» (г. Верхняя Пышма Свердловской области), заместитель технического директора по металлургии – начальник управления стратегического планирования

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)», РСО-Алания, г. Владикавказ

Защита состоится «16» ноября 2018 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=284634>

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время производство металлов находится в состоянии качественного перехода к увеличению объёмов производства за счёт интенсивных факторов роста экономических показателей. Это выражается в увеличении комплексности использования рудного сырья, в переработке накопленного и образующегося техногенного сырья, снижении объёма выбросов и стоков. К подобной реорганизации производства предприятия стимулирует ряд внешних и внутренних факторов, таких как ужесточение контроля со стороны природоохранных организаций, истощение традиционной сырьевой базы, укрупнение производственных объединений и необходимость обеспечения стабильного развития горно-металлургических компаний в долгосрочной перспективе.

Наибольший интерес для цинкового производства представляют пыли медеплавильных заводов, а также пыли сталеплавильных электродуговых печей прямого действия (ДСП). Однако, высокое содержание галогенов и мышьяка требует значительных затрат на подготовку сырья – прокалку (отгонка хлора, фтора и окисление мышьяка и органики), и последующую отмывку возгонов от хлора и фтора.

Порядка 30 % цинкосодержащих отходов в мире подвергаются переработке с извлечением цинка. В России этот показатель составляет менее 5 %. Представляет актуальность разработка технологий, позволяющих вовлекать цинкосодержащие пыли в схемы действующего цинкового производства. При этом доля вторичного сырья в производстве цинка в России составляет 3 %, в мире – 11 %. А такое перспективное техногенное сырьё как пыли ДСП в промышленном масштабе практически не перерабатывается. Это обусловлено отсутствием экономически эффективной технологии извлечения цинка из сложного по химическому составу сырья.

Изменение состава поступающего сырья требует комплексного решения ряда вопросов, связанных с совершенствованием переделов цинкового производства, в частности, операций комплексной очистки цинковых растворов перед электроэкстракцией. Для решения этих задач актуально научное обоснование, исследование и практическая реализация новых способов очистки сульфатных цинковых растворов, направленных на сохранение параметров технологического процесса, снижение затрат и повышение качества конечной продукции.

Чистота электролита определяет показатели процесса электроосаждения цинка и качество катодного металла. Вредное воздействие фтора проявляется в увеличении адгезии цинка к алюминиевым матрицам, вызывая явление «трудной сдирки» и приводит к повышенному удельному расходу электроэнергии, а также увеличению трудозатрат при производстве металла.

Разработка эффективной технологии очистки цинковых растворов от фторид-ионов является ключевым моментом для создания комплексной схемы переработки цинксодержащего техногенного сырья. Требуют изучения и научного обоснования вопросы механизма воздействия ионов фтора в процессе электроэкстракции, выбора способа их удаления из сульфатного цинкового раствора и технологических параметров процесса очистки.

Решение проблемы переработки указанных промпродуктов и отходов является одной из наиболее актуальных задач для ПАО «ЧЦЗ», являющегося ведущим производителем цинка в России.

Степень разработанности темы исследования

Совершенствование технологий очистки растворов цинкового производства от галогенид-ионов подробно представлено в ряде работ отечественных и зарубежных исследователей (Кирпиков А.С., Козлов П.А., Hiroshi Nata, Liu Yang и др.). Вместе с тем, в настоящее время не существует промышленно внедренной технологии очистки сульфатных цинковых растворов от фторид-ионов, а также не полностью раскрыт механизм воздействия фторид-ионов на адгезию цинка к алюминиевым матрицам.

Целью работы является изучение механизма воздействия фторид-ионов на технологические параметры процесса электроэкстракции и разработка технологии очистки сульфатных цинковых растворов от фтора.

Задачи исследования:

1. Изучение поведения фторид-ионов в цинковом электролите и их участия в увеличении адгезии катодного осадка к поверхности алюминиевых матриц.
2. Установление зависимостей между концентрацией фторид-ионов в сульфатных цинковых растворах и скоростей реакций растворения материала катода.
3. Оценка эффективности способов очистки цинковых растворов от фторид-ионов и изучение возможных способов синтеза сорбентов для очистки растворов от фтора.
4. Изучение влияния основных параметров синтеза сорбента (концентрация реагентов, продолжительность) на эффективность сорбции фторид-ионов.
5. Разработка новых технологических операций и технологической схемы очистки цинковых растворов от фторид-ионов.

Научная новизна и теоретическая значимость:

1. Получены математические модели зависимости активности фторид-ионов в водных растворах от концентраций фтора и алюминия, а также от концентраций фтора и железа (III).
2. Изучена скорость реакции взаимодействия фторид-ионов с оксидной пленкой алюминия. Впервые рассмотрено влияние концентрации ионов F^- в сульфатных цинковых растворах на скорости реакций растворения оксидной

пленки и взаимодействия металлического алюминия с компонентами раствора.

3. Впервые изучено влияние концентрации ионов F^- и Al^{3+} в растворах сульфата цинка на время начала взаимодействия металлического алюминия с компонентами раствора.

4. Предложен способ модификации катионита КУ-2×8 соединениями железа. Изучены сорбционные свойства полученного сорбента.

5. Предложена методика получения нового композитного материала кварц-ярозит и изучена возможность его применения в качестве сорбента для очистки растворов цинкового производства от фторид-ионов. Получены изотермы сорбции фторид-ионов для нового композитного сорбента.

Практическая значимость:

1. Изучено поведение фторид-ионов в сульфатных солевых системах, полученные зависимости позволили рекомендовать наиболее оптимальный способ устранения негативного влияния от присутствия фтора в растворе в зависимости от условий производства.

2. Разработаны новые сорбенты для очистки растворов и вод от фторид-ионов. На основании полученных данных предложен новый материал, обладающий оптимальным сочетанием физико-химических свойств для его применения в качестве сорбента в гидрометаллургии цинка.

3. На основании результатов лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний обосновано внедрение новых технологических операций получения сорбента, сорбционной очистки сульфатного цинкового раствора и регенерации сорбента. Предложена технологическая схема фторидной очистки цинкового электролита.

Методология и методы исследования

Исследования выполнены в лабораторном, укрупненном масштабах. Использованы методы математического планирования эксперимента и физического моделирования, специализированные компьютерные программы управления и сбора данных лабораторного эксперимента, обработки результатов (HSC Chemistry 6.0, Statgraphics Centurion XVI).

В исследованиях использованы лабораторные и укрупненные установки для изучения коррозионных процессов, апробации предлагаемой технологии очистки.

При анализе исходных материалов и продуктов технологических операций использованы аттестованные физико-химические методы: просвечивающая электронная микроскопия (микроскоп JEOL JSM- 6460LV), рентгенофазовый XRD 7000 C (Shimadzu), атомно-абсорбционный анализ (novAA 300), ионометрия (иономер И-160М с электродами ионоселективными ЭЛИС-131С1 и ЭЛИС-131F) и др.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамических расчетов для систем $Al-F-H_2O$ и $Fe(III)-F-H_2O$, а также реакций протекающих на поверхности алюминиевых матриц в цинковом электролите.

2. Математические модели, устанавливающие взаимосвязь между активностью фторид-ионов и катионов Al^{3+} , Fe^{3+} в водных растворах.

3. Особенности механизма и кинетические закономерности фторидной коррозии алюминия в сернокислых растворах.

4. Математическая модель скорости цементации цинка алюминием в зависимости от концентрации фторид-ионов в сульфатных растворах.

5. Зависимость времени растворения оксидной пленки и начала взаимодействия алюминия с раствором от концентрации фторид-ионов.

6. Результаты исследования сорбционных свойств нанокристаллического акаганеита по отношению к фторид-ионам.

7. Условия получения и сорбционные свойства нового композитного сорбента.

8. Результаты лабораторных испытаний процесса очистки цинковых растворов от фторид-ионов при помощи акаганеита и нового композитного сорбента.

9. Технологическая схема сорбционной очистки растворов цинкового производства от фторид-ионов.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов обеспечивается их воспроизводимостью при использовании независимых экспериментальных методик, аттестованных средств выполнения измерений и применением статистической обработки при анализе данных.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на:

1. III Конгресс «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» «ТЕХНОГЕН-2017», Екатеринбург, 5-9 июня 2017 г.

2. Пятая молодежная научно-практическая конференция «Инновационный потенциал молодежи - вклад в развитие АО Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, 2017.

3. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», Москва, 2018.

Личный вклад соискателя

Определение цели и направлений исследования, научно-теоретическое обоснование, непосредственное участие в проведении лабораторных исследований, сбор и анализ полученных данных, поиск и апробация новых способов решения поставленных задач, подготовка научных публикаций.

Публикации

Основные результаты исследования изложены в 2 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК; 10 тезисах докладов научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения (общие выводы), 3 приложений, содержит 138 страниц основного текста,

55 рисунков и 17 таблиц; список литературы включает 123 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении доказана актуальность внедрения новых технологий очистки цинковых сульфатных растворов ввиду необходимости вовлечения в переработку техногенных отходов черной и цветной металлургии.

Дана оценка перспектив расширения сырьевой базы цинкового производства и востребованности результатов данной работы в ближайшем будущем.

Сформулированы задачи и основные направления теоретических, лабораторных и опытно-промышленных исследований.

В первой главе описано современное представление о процессах, протекающих при электроэкстракции цинка. Приведены теоретические сведения о поведении различных групп примесей, их влиянии на технологические показатели электролиза. Собраны данные о допустимой и “аварийной” для цинковых производств концентрации ионов F^- . Описан вызываемый их присутствием в электролите эффект “трудной сдирки”.

Дана оценка современному состоянию цинковой отрасли России, приведены обобщенные данные из практики работы отечественных цинковых заводов.

Показано, что среди способов устранения эффекта “трудной сдирки” наиболее эффективным решением является разработка эффективной технологии очистки цинковых растворов от фторид-ионов.

Фторид-ионы в кислом растворе цинкового электролита находятся в виде фтористого водорода и могут вступать в реакцию с пленкой Al_2O_3 на поверхности алюминиевого катода, разрушая ее и, тем самым, освобождая поверхность металлического алюминия, на котором происходит цементация цинка из раствора.

Цинк, цементированный алюминием, подвергшемся фторидной коррозии, имеет значительно большую адгезию к катодной матрице, чем цинк, осажденный электролизом на металл, защищенный оксидной пленкой. Возникающий при этом эффект «трудной сдирки» приводит к порче катодных матриц и общему увеличению удельного расхода электроэнергии вследствие необходимости растворения цинка.

Из практики работы цинковых заводов известно, что при применении линий автоматизированной сдирки катодного осадка допустимая концентрация фторид-ионов составляет 30-35 мг/дм³, рекомендуемая производителями катодосдирочных машин – 20 мг/дм³ F^- . При превышении концентрации фторид-ионов 40 мг/дм³ резко возрастает количество катодов, качественное снятие осадка с которых невозможно. При ручной сдирке цинка “аварийная” концентрация фтора составляет 200-300 мг/дм³. Полное снятие

цинка с катодных матриц в случае завышенного содержания фтора невозможно. Прикипевший цинк в этом случае подвергают повторному растворению в серной кислоте, что отрицательно сказывается экономических показателях работы электролизного цеха.

Приведены литературные данные, показывающие, что увеличение толщины оксидной пленки алюминия препятствует цементации цинка вследствие более длительного процесса растворения оксида алюминия под действием фторид-ионов. В то же время увеличение толщины оксидной пленки приводит к росту удельного расхода электроэнергии. Другим недостатком данного подхода является постепенное накопление фторид-ионов в электролите, что также нежелательно.

Требуют теоретического обоснования и экспериментального изучения вопросы, связанные с воздействием фторид-ионов на катодные матрицы при электроэкстракции цинка. С целью изучения коррозии алюминиевой основы в цинковом электролите и явления прилипания цинка, поставлены следующие задачи:

- изучить поведение алюминия в сернокислых растворах, содержащих ионы фтора;
- установить взаимосвязь между концентрацией фторид-ионов в сульфатных цинковых растворах и скоростью цементации цинка алюминием.

Во второй главе приведен обзор способов удаления галогенид-ионов. Проведен критический анализ найденных методов очистки, с целью определения их применимости в условиях цинкового производства.

Основные критерии выбора технологии очистки цинковых растворов от галогенидов:

- возможность снижения концентрации фтора до 20 мг/дм³ и ниже;
- высокая производительность при обработке больших объёмов растворов, непрерывно поступающих в цех электролиза цинка;
- экономическая рентабельность.

Показано, что для очистки цинковых растворов от галогенидов наиболее перспективными являются сорбенты на основе соединений железа, среди которых особый интерес представляет акаганеит (β -FeOOH), позволяющий достичь в реальном диапазоне рН технологических растворов наибольшей емкости и глубины очистки как от ионов хлора, так и фтора.

Сорбент может быть подвергнут регенерации в растворе щелочи, после чего использован повторно.

Наиболее доступным методом синтеза акаганеита является нейтрализация раствора хлорида железа с последующей выдержкой полученной пульпы при высоких оборотах мешалки во избежание коагуляции частиц.

Сформулированы основные направления исследований по применению железосодержащих сорбентов для очистки цинковых растворов от фтора:

- выбор и оптимизация условий синтеза железосодержащего сорбента различными методами с детальным исследованием полученных осадков и определением сорбционных свойств вещества по фтору;
- проверка эффективности процесса десорбции.

В третьей главе приведены результаты исследований поведения ионов фтора в цинковых сульфатных растворах. Рассмотрены вопросы комплексообразования в системах, содержащих фторид-ионы и катионы металлов (Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}).

Проведен анализ диаграмм Пурбэ построенных при помощи пакета прикладных программ HSC Chemistry 6.1 (рисунок 1).

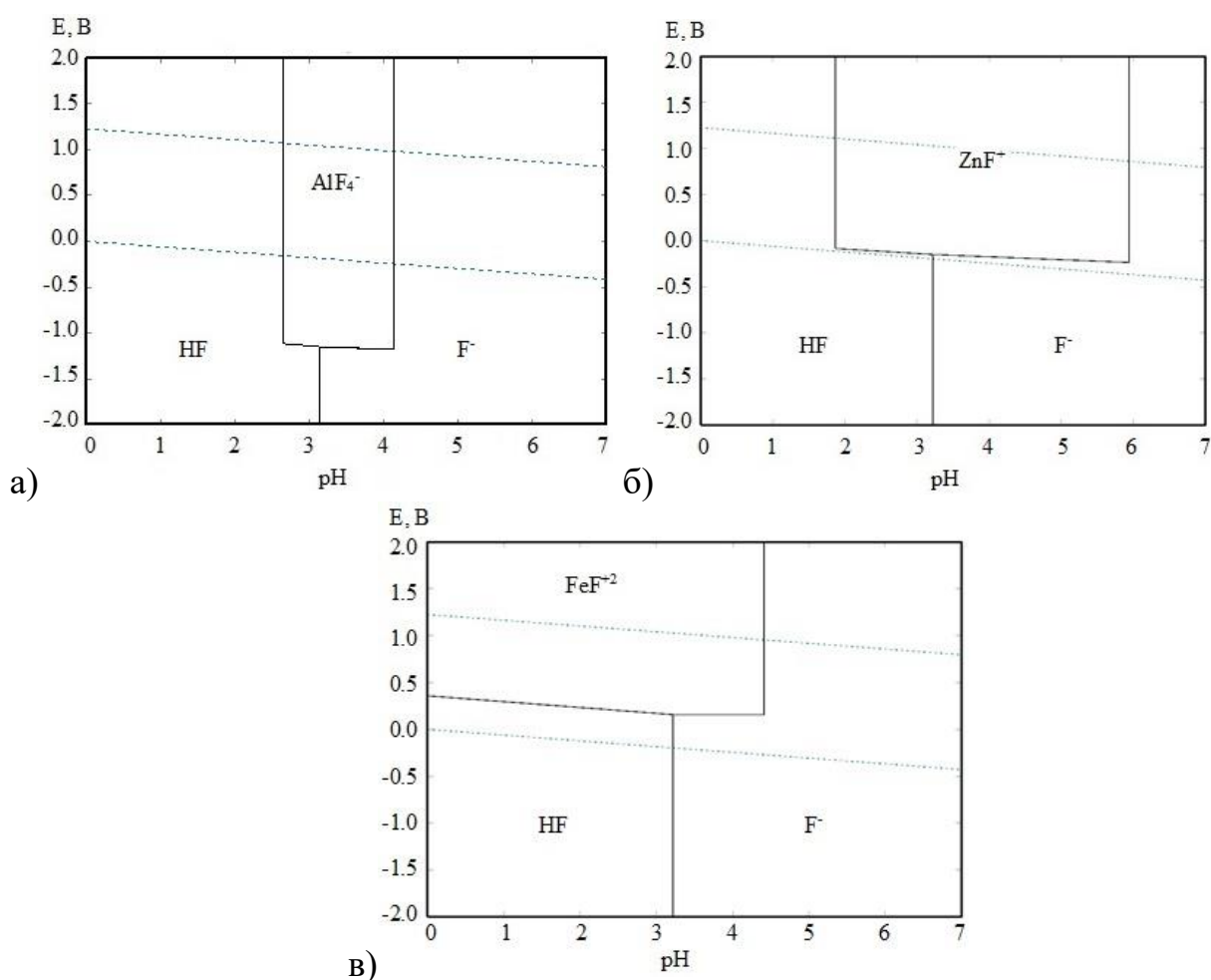


Рисунок 1 – Диаграммы Пурбэ для систем: а) Al - F - H₂O; б) Zn - F - H₂O; в) Fe - F - H₂O

В работе выдвинуты следующие предположения, основанные как на теоретических предпосылках, так и на литературных данных, представленных в главе 1:

- транспортировка фтора из объема электролита в прикатодную область происходит главным образом за счет гидродинамического переноса и диффузии HF и ионов F^- ;

- согласно термодинамической модели системы Fe-F-H₂O в области двойного электрического слоя (ДЭС) возможно образование комплекса [FeF]²⁺, который является переносчиком фтора к поверхности катода. В условиях катодной поляризации комплекс разрушается и F⁻ начинает взаимодействовать с оксидной пленкой на поверхности катода;

- продуктом реакции между Al₂O₃ и F⁻ является трифторид алюминия (AlF₃), который диссоциирует на ионы алюминия и фтора, таким образом возвращая F⁻ в объем электролита;

- взаимодействие ионов фтора с оксидной пленкой приводит к ее разрушению, что создает условия для цементации цинка на металлическом алюминии и увеличения адгезии между осадком и катодной основой.

С целью подтверждения выдвинутых гипотез проведено экспериментальное изучение рассмотренных систем. Получены зависимости активности фторид-ионов в зависимости от общих концентраций фтора и алюминия (рисунок 2), а также концентраций фтора и железа (III) (рисунок 3) в растворе.

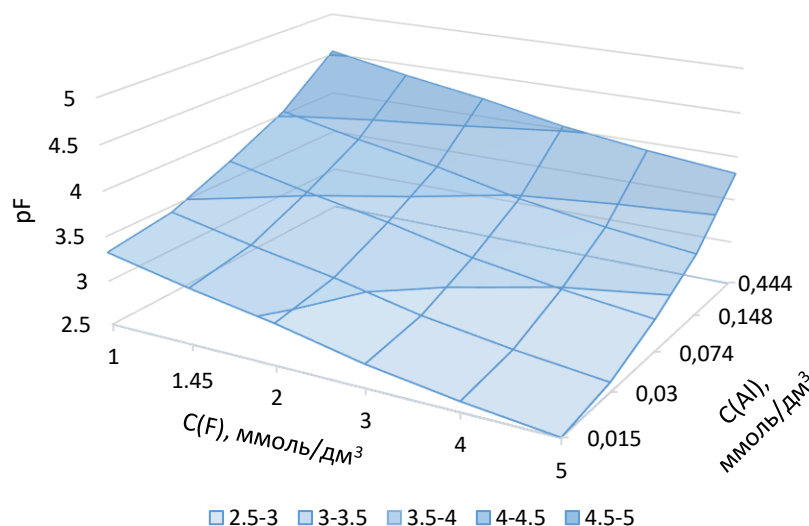


Рисунок 2 – Зависимость активности ионов фтора от концентраций фтора и алюминия в растворе

Уравнение регрессии для активности фторид-ионов в зависимости от концентраций фтора и алюминия наиболее достоверно ($R^2=99,85\%$) соответствует виду:

$$f_{pF}(C_F; C_{Al}) = 3,609 - (118 \cdot C_F + 897 \cdot C_{Al} + 0,03 \cdot C_F^2 + 0,021 \cdot C_F \cdot C_{Al} - 1,55 \cdot C_{Al}^2) \cdot 10^{-5}$$

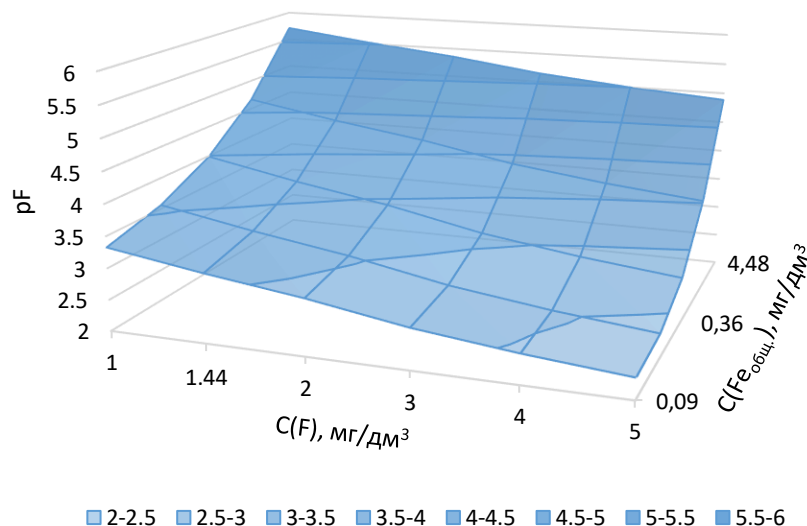


Рисунок 3 – Зависимость активности ионов фтора от концентраций фтора и железа (III) в растворе

Представленная на рисунок 3 поверхность отклика соответствует зависимости активности фторид-ионов от концентраций фтора и железа (III):

$$f_{pF}(C_F; C_{Fe III}) = 3,755 - (162,5 \cdot C_F + 57,9 \cdot C_{Fe III} + 0,04 \cdot C_F^2 + 0,0016 \times C_F \cdot C_{Fe III} - 0,003 \cdot C_{Fe III}^2) \cdot 10^{-5}$$

В работе проведено комплексное исследование процесса разрушения оксидной пленки алюминия под действием фторид-ионов и последующей цементации цинка на поверхности металла.

По изменению концентрации фторид-ионов в результате их взаимодействия с оксидной пленкой (рисунок 4) установлено что исследуемая реакция – первого порядка.

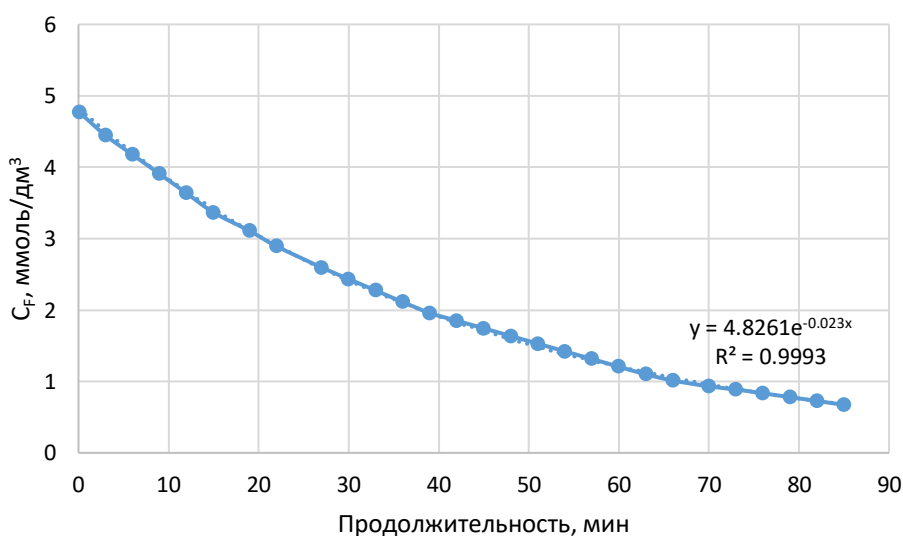


Рисунок 4 – Изменение концентрации F⁻ в результате взаимодействия с оксидной пленкой алюминия

Уравнение скорости реакции, отнесенной к площади поверхности алюминия, равной 1 см^2 :

$$V = 0,006 \cdot C_F$$

При помощи пакета прикладных программ для анализа и статистического расчета Statgraphics Centurion XVI построена зависимость (рисунок 5) массы восстановленного цинка от концентрации фторид-ионов в растворе и продолжительности процесса на 1 см^2 поверхности алюминия.

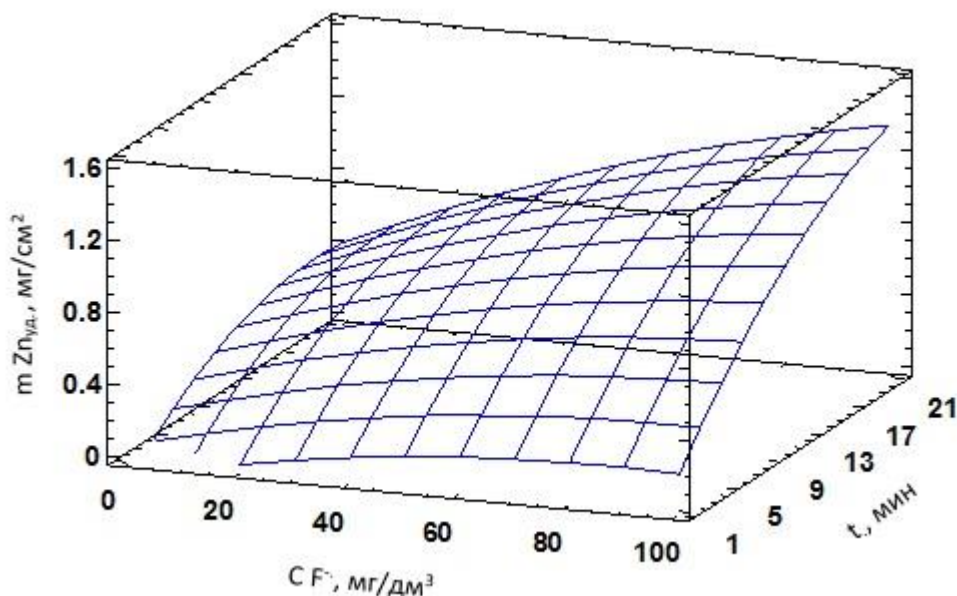


Рисунок 5 – Влияние концентрации фтора на скорость цементации цинка алюминием

Уравнение регрессии, полученное для поверхности, отражает зависимость общей скорости двух последовательно протекающих процессов от концентрации ионов F^- в растворе:

$$V_{\text{цем}} = \left(-\frac{189,02}{t} + 6,83 \cdot \frac{C_F}{t} + 66,32 - 0,041 \cdot \frac{C_F^2}{t} + 0,32 \cdot C_F - 1,802 \cdot t \right) \cdot 10^{-3}$$

Рассмотрено влияние ионов фтора на коррозионную стойкость чистого алюминия и сплава, применяемого для изготовления матриц в растворах, поступающих в ванны электроэкстракции цинка.

Показана зависимость времени разрушения оксидной пленки от концентрации ионов фтора в растворе (рисунок 6). Также численно определено влияние добавок алюминия, присутствующих в растворе совместно с ионами фтора.

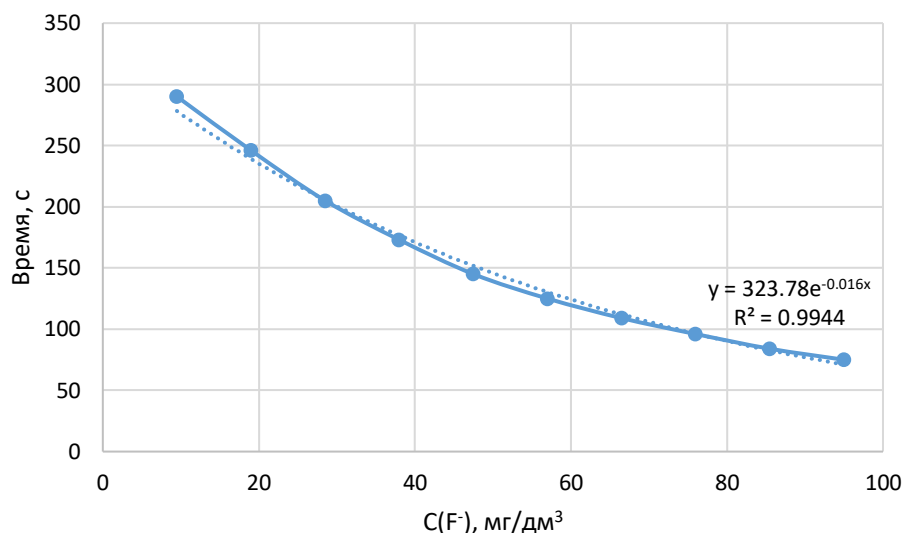


Рисунок 6 – Разрушение оксидной пленки на матрицах в электролите

Показано, что введение ионов Al^{3+} в раствор оказывает ингибирующий эффект на фторидную коррозию алюминия. Оксидирование поверхности катодов также увеличивает время разрушения оксидной пленки. Вместе с тем, без дополнительной очистки электролита будет происходить накопление ионов фтора вследствие их непрерывного поступления с операции выщелачивания.

Данные подтверждают высказанные предположения о взаимосвязи концентрации ионов фтора и алюминия на эффект “трудной сдирки”. Обоснована необходимость поддержания концентрации ионов фтора до 20 - 30 мг/дм³.

Четвертая глава посвящена изучению сорбционного удаления ионов фтора при помощи соединений железа(III).

Опробованы описанные во второй главе способы синтеза оксигидрата железа. В результате для получения вещества был выбран метод гидролиза раствора хлорида железа (III). Статическая обменная емкость (СОЕ) по фторид-иону для синтезированного оксигидрата составила 2,2 мг/г. Дифрактограмма, полученная на дифрактометре ДРОН-3М (производства НПП «Буревестник», Россия) показала присутствие в пробе двух фаз – акаганеита ($FeOОН [H_2O, Cl]_{0.25}$) и ферроксигита ($FeOОН$).

При помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 получены снимки кристаллов полученного ОГЖ (рисунок 7).

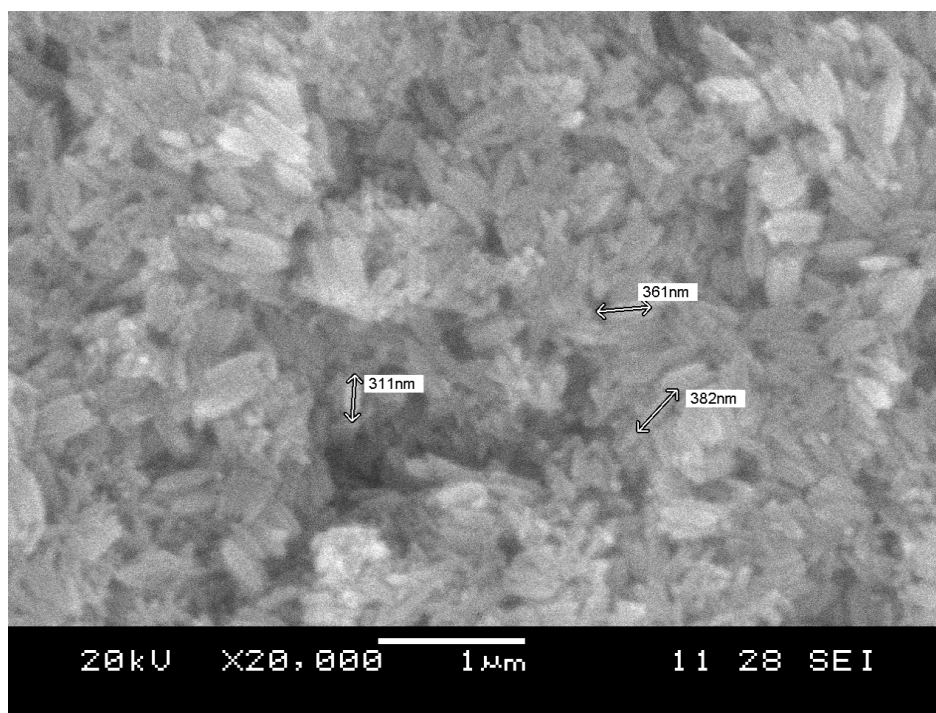


Рисунок 7 – Микрофотография акаганеита при увеличении в 20000 раз

Подтверждено формирование ультрадисперсной кристаллической структуры. Размер отдельных кристаллов составляет 300-400 нм в длину и около 100 нм в поперечнике.

Получены изотермы сорбции фторид-ионов из сульфатных цинковых растворов синтезированным акаганеитом при 25 °С, 50 °С, 80 °С (рисунок 8).

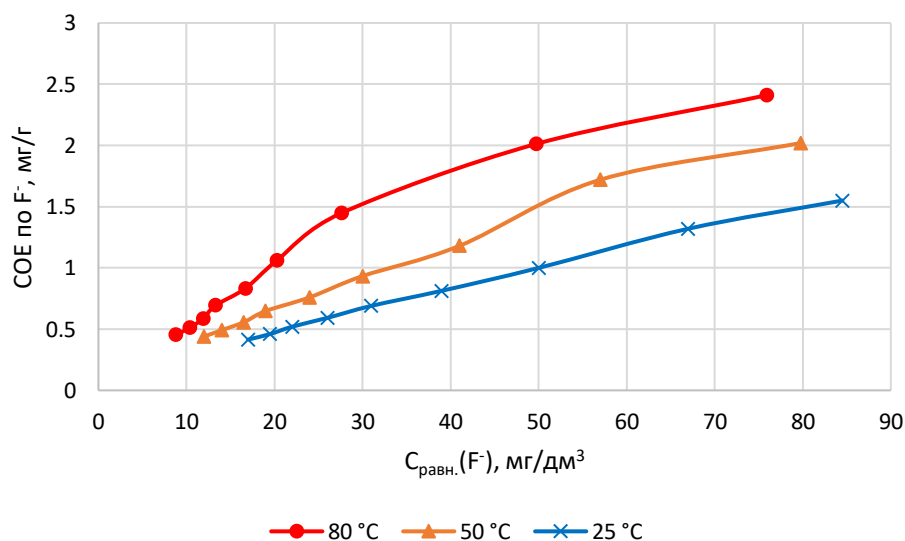


Рисунок 8 – Изотермы сорбции фторид-ионов для акаганеита

Полученные изотермы соответствуют модели Лэнгмюра.

В лабораторных условиях изучен вариант использования сорбента в режиме сорбция-десорбция-сорбция в течение 10 циклов (рисунок 9).

Показано, что степень десорбции составила от 77 до 85%. При этом снижение емкости сорбента по фтору находится в пределах от 4 до 9 %.

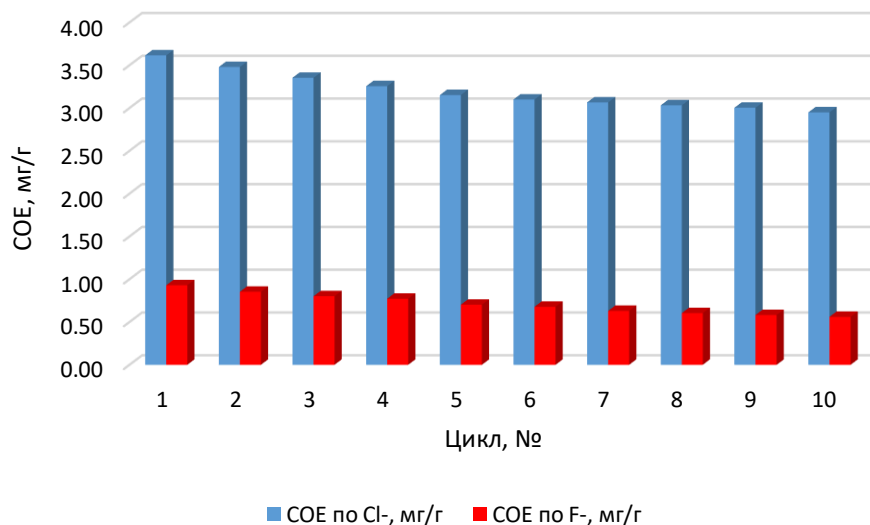


Рисунок 9 – Изменение COE акаганеита по фтору и хлору в течение 10 циклов сорбции-десорбции

Были проведены испытания синтезированного ОГЖ в исследовательском центре АО «ЧЦЗ». Сорбцию фторид-ионов проводили из растворов, отобранных после цементационной очистки. Емкость сорбента по фтору составила 0,55 мг/г при конечной концентрации F^- 11,5 мг/дм³.

Ультрадисперсный размер частиц создает затруднения при проведении операции фильтрации пульпы после сорбции. При использовании вакуум-фильтра после накопления слоя осадка, высотой в 1 см скорость фильтрации падает до 5 дм³/(м²·ч).

Показана возможность использования для сорбции фтора модифицированного соединениями железа (III) катионита КУ-2×8. Емкость полученных образцов по фтору достигала 0,7 мг/г при равновесной концентрации фторид-ионов 25 мг/дм³.

В работе предложен новый способ получения композитных сорбентов на основе соединений железа. В качестве носителя рассмотрены глинозем металлургический (марки Г-00) и кварцевый песок фракции +0,16 -0,8.

Рентгенофазовый анализ образующегося покрытия (рисунок 10) доказывает, что на поверхности частиц формируется слой ярозита ($NaFe_3[SO_4]_2(OH)_6$), положения и относительная интенсивность пиков которого отмечены красными линиями и обозначены символом “×”.

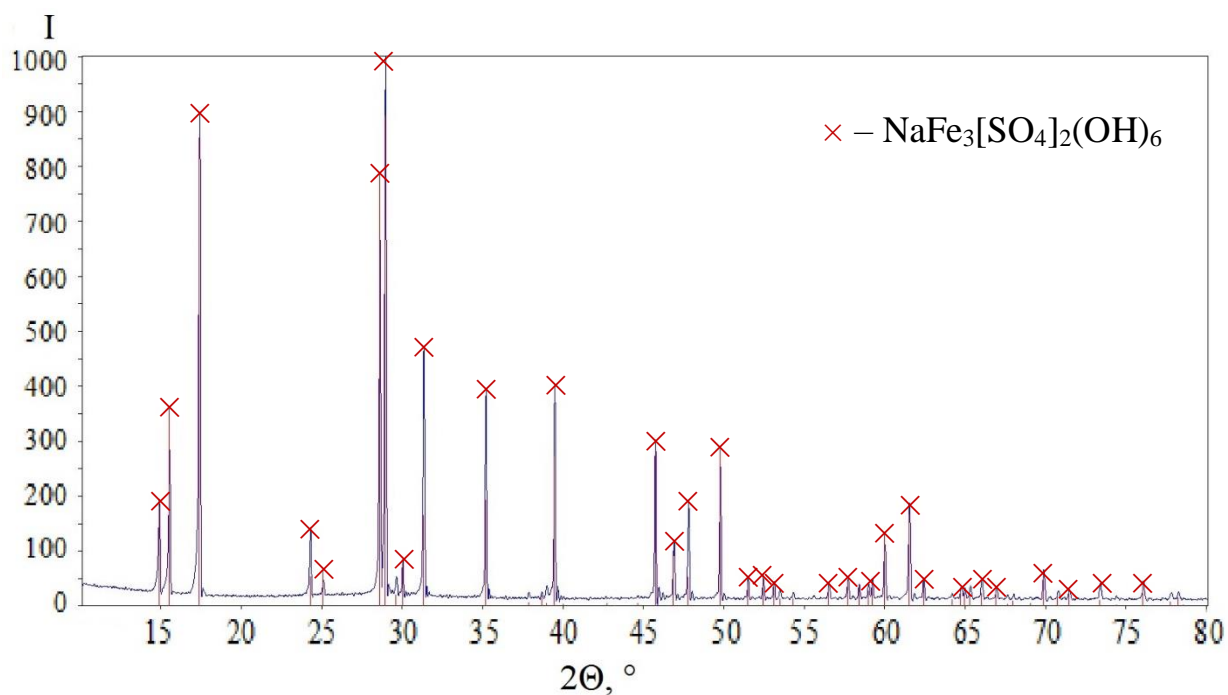


Рисунок 10 – Дифрактограмма покрытия композитного сорбента

Применение глинозема в качестве носителя снижает устойчивость сорбента при регенерации, т.к. наблюдается небольшое растворение оксида алюминия в щелочи. Таким образом в работе выбран композитный сорбент кварц-ярозит.

На рисунке 11 показаны изотермы сорбции фторид-ионов из модельных сульфатных растворов предлагаемым сорбентом.

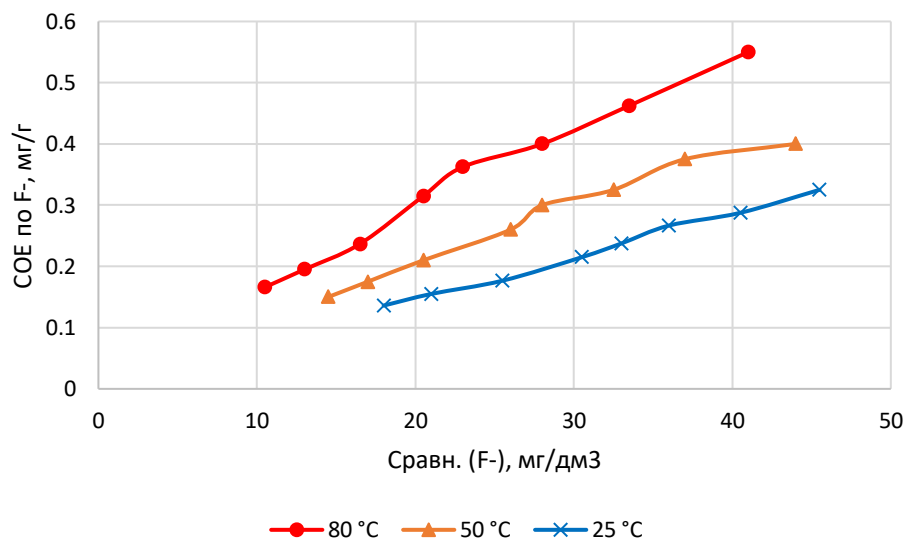


Рисунок 11 – Изотермы сорбции фторид-ионов для композитного сорбента

Емкость композитного сорбента по фтору достигает 0,33 мг/г при равновесной концентрации фторид-ионов 20 мг/дм³. Скорость отстаивания частиц составляет 51,5 м/ч, что позволяет рекомендовать полученный сорбент для очистки растворов в промышленных масштабах.

В пятой главе предложена и описана технологическая схема, разработанная на основе полученных в работе результатов исследований (рисунок 12).

В технологической схеме можно выделить 4 основных операции:

- синтез и подготовка сорбента;
- сорбционная очистка сульфатного цинкового раствора;
- десорбция / регенерация сорбента;
- переработка элюата.

Для получения композитного сорбента готовят раствор сульфата железа (III) с концентрацией железа 0,3 М. При постоянном перемешивании в раствор загружают кварцевый песок. Пульпу выдерживают при постоянной температуре (85 °С) и перемешивании в течение 24 ч. После чего из пульпы фильтрацией отделяют полученный композитный сорбент.

Подготовку сорбента к операции очистки раствора проводят путём его обработки раствором NaOH, концентрацией 0,1 М. Обработку ведут в реакторе с перемешиванием, при температуре 60 °С в течение 2-х часов. После чего сорбент тщательно отмывают от щелочного раствора деионизированной водой.

Полученный композитный сорбент, загружают в продуктивный фторсодержащий раствор сульфата цинка. Операцию сорбционной очистки проводят при постоянном перемешивании и температуре 80 °С в течение 30 минут.

Десорбцию проводят аналогично вышеописанной операции подготовки сорбента.

По мере накопления в оборотном щелочном растворе стадии десорбции примесей проводят их осаждение в форме труднорастворимых соединений. Для выведения фтора из элюата после 5-ти циклов десорбции вводят 100 г Ca(OH)₂. Раствор перемешивают при комнатной температуре в течение часа. После чего осадок фторида кальция отделяют фильтрацией. Фильтрат отправляют на следующий цикл десорбции.

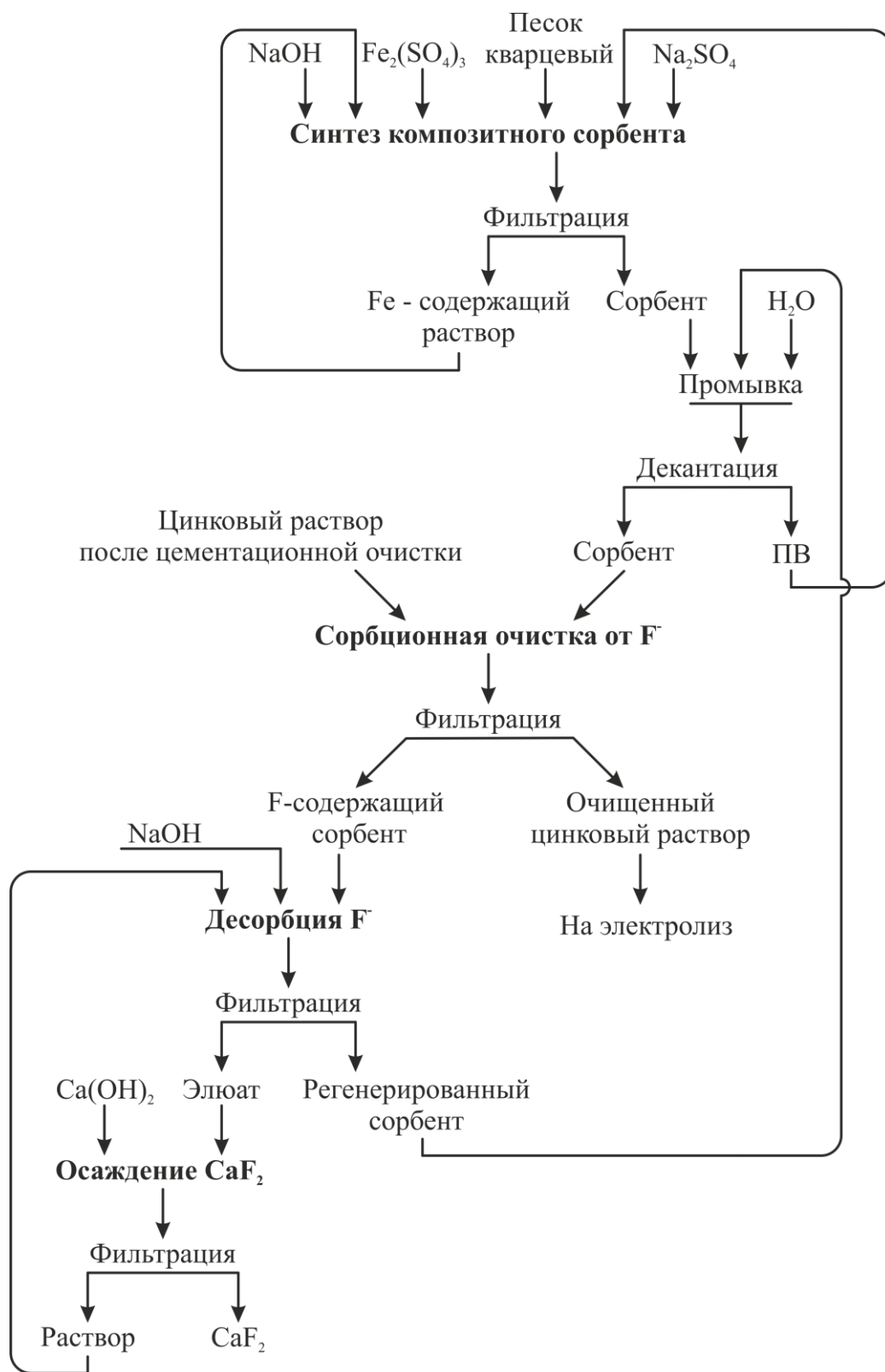


Рисунок 12 – Технологическая схема очистки сульфатного цинкового раствора от фторид-ионов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе исследовано поведение ионов F^- , в концентрациях до 100 мг/дм^3 , в солевых системах, аналогичных по составу сульфатным цинковым растворам, поступающим на стадию электроэкстракции. Данная концентрация выбрана с учетом актуальных задач ПАО «ЧЦЗ».

2. Согласно термодинамической модели системы $F-Fe-H_2O$ в условиях электролиза цинка вероятно образование комплекса $[FeF]^{2+}$, который не испытывает электростатического сопротивления при перемещении к отрицательно заряженной поверхности катода. В условиях катодной поляризации комплекс разрушается и F^- вступает в реакцию с оксидной пленкой на поверхности металла.

3. Показано, что скорость реакции растворения оксидной пленки алюминия составляет $0,03 \text{ ммоль}/(\text{мин}\cdot\text{см}^2)$ при $95 \text{ мг/дм}^3 F^-$. Скорость реакции восстановления цинка алюминием, без учета влияния катодной поляризации существенно выше: $0,11 \text{ ммоль}/(\text{мин}\cdot\text{см}^2)$. Также наблюдалось активное растворение металлического алюминия под действием ионов H^+ и Cl^- .

4. На основании оценки скоростей протекающих реакций растворения оксидной пленки и металлического алюминия под действием компонентов электролита, предложена модель, описывающая формирование полостей в поверхностном слое алюминиевых матриц и выдвинута новая теория, объясняющая механизм воздействия фторид-ионов на величину адгезии между цинком и алюминиевыми катодными матрицами.

5. Получены зависимости времени растворения оксидной пленки до металла от концентрации ионов фтора в растворе. При концентрации фторид-ионов 95 мг/дм^3 реакция между металлическим алюминием и компонентами раствора начинается через 19 с, при 30 мг/дм^3 (рекомендуемый порог концентрации F^-) через 51 с. Таким образом, для устранения проблемы трудной сдирки необходимо обеспечить время разрушения оксидной пленки более 51 с за счет снижения скорости реакции (путем снижения концентрации фтора в растворе) или увеличения толщины оксидной пленки.

6. В результате анализа литературных источников выбран способ сорбционной очистки соединениями железа, среди которых особый интерес представляет акаганеит ($\beta-FeOOH$), позволяющий достичь наибольшую емкость и глубину очистки как от ионов хлора, так и фтора при pH 4-5. Отмечено, что на сегодняшний день не существует промышленно внедренного способа очистки сульфатных цинковых растворов от фтора до безопасных концентраций.

7. Рассмотрены условия синтеза акаганеита ($\beta-FeOOH$). Выбран способ гидролиза раствора $FeCl_3$ при pH = 2, при $80^\circ C$. Полученный образец акаганеита представлен кристаллами, длиной 300-400 нм и около 100 нм в поперечнике. Сорбент показал емкость по фтору, при очистке сульфатных цинковых растворов – $0,87 \text{ мг/г}$ при равновесной концентрации фторид-

ионов 30 мг/дм^3 . Акаганеит способен эффективно поглощать примеси галогенидов из сульфатных цинковых растворов в области рН от 2 до 5, при более низких рН наблюдается растворение железа. Десорбцию рекомендовано проводить при рН = 11, при $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Степень десорбции достигает 85 %, потеря емкости за 1 цикл сорбции-десорбции составляет 5,5 %. Полученная пульпа с трудом поддается разделению. Наиболее эффективным способом отделения сорбента является центрифугирование, что существенно увеличивает эксплуатационные затраты на операцию очистки раствора.

8. Получен и опробован модифицированный соединениями железа сорбент на основе катионита КУ-2×8. Емкость полученного сорбента по фтору составляет $0,7 \text{ мг/г}$ при равновесной концентрации фторид-иона 25 мг/дм^3 , падение емкости после 3 циклов сорбции составляет 10-15 %. Степень десорбции составляет 75-85 %. Описанный полимер-неорганический сорбент способен также поглощать некоторые катионы: СОЕ по кадмию составляет $3,4 \text{ мг/г}$, по меди – $0,8 \text{ мг/г}$.

9. В работе был изучен способ получения композитного сорбента, предполагающий формирование сорбционно-активного соединения железа на поверхности частиц инертного материала. Исследовано влияние условий процесса и состава исходного раствора на качества получаемого сорбента. В результате статистической обработки полученных данных установлено, что наиболее значимым фактором, влияющим на сорбционную активность получаемого сорбента, является концентрация железа (III) в растворе, поступающем на синтез. В результате выбрано оптимальное содержание железа - $0,3 \text{ М}$.

Время синтеза в выбранном диапазоне не оказывает статистически значимого влияния на емкость сорбента по фтору, однако было отмечено снижение химической устойчивости соединений железа при минимальной продолжительности синтеза. Это проявлялось в переходе железа в раствор в процессе сорбции.

По ряду технико-экономических показателей наиболее эффективен сорбент на основе кварцевого песка. В выбранных условиях толщина покрытия ярозита составляет в среднем $0,75 \text{ мкм}$. СОЕ сорбента по фтору составляет $0,37 \text{ мг/г}$ при равновесной концентрации фтора 30 мг/дм^3 , степень десорбции 72,4 %, емкость сорбента снижается в среднем на 6,5 % за 1 цикл использования. Сорбент может быть отделен фильтрацией или отстаиванием. Скорость свободного оседания частиц составляет $0,86 \text{ см/мин}$.

Установлено, что сорбент теряет 50 % емкости по фтору за 10 циклов операций сорбции-десорбции.

10. Предложена технологическая схема очистки сульфатного цинкового раствора от фторид-ионов. Сорбцию проводят сорбентом кварц-ярозит при $85 \text{ }^\circ\text{C}$, рН раствора 4 – 5. Десорбцию осуществляют обработкой сорбента $0,1 \text{ М}$ раствором NaOH (рН = 11), при $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Расчет материального баланса операции получения сорбента показал, что для поддержания оптимальной концентрации Na_2SO_4 необходимо замещать 25 % фильтрата свежим раствором.

Фтор может быть выведен из схемы в виде CaF_2 , в результате обработки элюата известковым молоком.

11. Выполнено сравнение операционных затрат при применении рассмотренных в работе вариантов устранения эффекта трудной сдирки. При концентрации фторид-ионов до 160 мг/дм^3 сорбционная очистка при помощи нового композитного сорбента кварц-ярозит обладает лучшими технико-экономическими показателями.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Дальнейшее развитие темы диссертации целесообразно продолжить в следующих направлениях:

1. Изучить равновесные концентрации фторид-ионов на стадии нейтрального выщелачивания в зависимости от количества совместно поступающего с раствором железа (III) и содержания кальция в сырье.

2. Изучение влияния механической подготовки, а также качества катодных матриц на адгезию цинка.

3. Проведение полупромышленных испытаний технологии очистки цинкового электролита при помощи неорганического сорбента.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Егоров В.В. Обзор перспективных способов выведения фторид- и хлорид- ионов из растворов для подготовки цинкового электролита к стадии электроэкстракции / С.В. Мамяченков, Н.В. Немчинова, В.В. Егоров, Р.Н. Пазылхан // Вестник ИрГТУ. - 2016. - №4. - С. 155-169. (1 п.л. / 0,6 п.л.)

2. Egorov V.V. Sorption Removal of Fluorine Ions, Incoming with the Recycling Zinc-Bearing Materials / S.V. Mamyachenkov, V. V. Egorov, O.Yu. Makovskaya, A.M. Starkov // Technogen Conference Proceedings. - 2017. - P. 121-126. (0,3 п.л. / 0,15 п.л.)

Тезисы докладов и материалы конференций:

3. Егоров В.В. Перспективные способы очистки сульфатных цинковых растворов от ионов хлора и фтора / С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова, В.В. Егоров, Р.Н. Пазылхан, А.К. Капашев // Материалы международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов». – Алматы, 2015. - С. 98-100 (0,2 п.л. / 0,1 п.л.).

4. Егоров В.В. Обзор теоретических и практических данных по влиянию микропримесей на качество катодного цинка / О.С. Анисимова, С.В. Мамяченков, В.В. Егоров, А.К. Капашев, Р.Н. Пазылхан // Материалы международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в

обогащении руд и металлургии цветных металлов». – Алматы, 2015. - С. 100-102 (0,2 п.л. / 0,1 п.л.).

5. Егоров В.В. Сорбционное удаление фторид-ионов, поступающих со вторичным цинксодержащим сырьём / С.В. Мамяченков, В.В. Егоров, О.Ю. Маковская, А.М. Старков // Труды конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Техноген-2017». – Екатеринбург, 2017. - С. 448-451 (0,3 п.л. / 0,15 п.л.).

6. Егоров В.В. Синтез неорганического композитного сорбента, селективного к фторид-иону / В.В. Егоров, А.М. Старков, О.Ю. Маковская, С.В. Мамяченков // Материалы международной научной конференции «Плаксинские чтения – 2017» (Современные проблемы переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья). - Красноярск, 2017. - С. 327-330 (0,12 п.л. / 0,06 п.л.).

7. Егоров В.В. Сорбция меди, кадмия и фтора на композитном сорбенте / О.Ю. Маковская, В.В. Егоров, С.В. Мамяченков // Материалы международной научной конференции «Плаксинские чтения – 2017» (Современные проблемы переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья). - Красноярск, 2017 г. - С. 330-332 (0,12 п.л. / 0,06 п.л.).

8. Егоров В.В. Фторидная коррозия алюминиевых катодов / Е.А. Рябухин, В.В. Егоров, О.Ю. Маковская, С.В. Мамяченков // Материалы международной научной конференции «Плаксинские чтения – 2017» (Современные проблемы переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья). - Красноярск, 2017 г. - С. 348-350 (0,14 п.л. / 0,1 п.л.).

9. Егоров В.В. Влияние условий синтеза соединений железа на эффективность их применения для сорбции фторид-ионов / В.В. Егоров, О.Ю. Маковская, С.В. Мамяченков, А.М. Старков, Т.Д. Польшина // Инновационный потенциал молодежи - вклад в развитие АО «Уралэлектромедь». Пятая молодежная научно-практическая конференция. Сборник докладов. – Верхняя Пышма, 2017. - С. 72-74 (0,15 п.л. / 0,1 п.л.).

10. Егоров В.В. Термодинамическое моделирование химических процессов, сопровождающих фторидную коррозию алюминиевых матриц цинковых электролизеров / Е.А. Рябухин, С.В. Мамяченков, О.Ю. Маковская, В.В. Егоров // Инновационный потенциал молодежи - вклад в развитие АО «Уралэлектромедь». Пятая молодежная научно-практическая конференция. Сборник докладов. – Верхняя Пышма, 2017. - С. 128-130 (0,14 п.л. / 0,07 п.л.).

11. Егоров В.В. Применение модифицированного соединениями железа ионита для сорбционной очистки сточных вод предприятий цветной металлургии / Т.Д. Польшина, О.Ю. Маковская, Д.В. Дмитриева, В.В. Егоров // Инновационный потенциал молодежи - вклад в развитие АО «Уралэлектромедь». Пятая молодежная научно-практическая конференция. Сборник докладов. – Верхняя Пышма, 2017. - С. 119-122 (0,16 п.л. / 0,08 п.л.).

12. Егоров В.В. Синтез нового композитного сорбента на основе соединений железа // Материалы международного молодежного научного форума "ЛОМОНОСОВ-2018" [Электронный ресурс] - Москва: МАКС ПРЕСС, 2018. ISBN 978-5-317-05800-5 (0,05 п.л. / 0,03 п.л.).