



Д.т.н., СК ГМИ  
Л.А. Воропанова,



Ст. преп. СКГМИ  
Л.Г Баратов

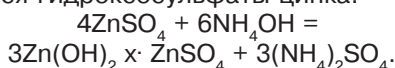
## Разработка рационального способа обезвоживания осадка, полученного химической конденсацией цинка

Л.А. Воропанова, Л.Г. Баратов

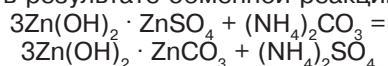
*Предложен способ обезвоживания цинксодержащих продуктов, который снижает энергозатраты при фильтрации, сушке и прокатке, уменьшает расход реагентов и улучшает экологические характеристики процесса.*

При осаждении гидроксида цинка водным аммиаком из растворов сульфатов цинка образуется плохо фильтрующийся осадок. Даже после двух-трехкратной отмывки полученный таким образом осадок (влажность 400–500 %) содержит большое количество воднорастворимых примесей, захваченных при осаждении гидроксида с маточным раствором. Обезвоживание такого осадка требует прокатки во вращающейся трубчатой печи (900–950°C) [1].

По литературным данным [2, 3], из концентрированных растворов сульфата цинка, содержащих 100 г/дм<sup>3</sup> Zn (II), 25 % водным аммиаком осаждаются гидросульфаты цинка:



Даже после двукратной промывки водой соединения  $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$  в нем сохраняются высокие содержания иона  $\text{SO}_4^{2-}$  (до 20%), что приводит к увеличению температуры прокатки до 900–950 °C. Чтобы избежать этого, выделившийся осадок основных солей сульфата цинка обрабатывают раствором карбоната или бикарбоната аммония с концентрацией 40–100 г/дм<sup>3</sup>. При этом в результате обменной реакции



содержание сульфат-иона в осадке основного карбоната цинка снижается с 20 до 3 %. Замена сульфат-ионов на карбонат-ионы снижает температуру прокатки. При содержании в осадке иона  $\text{SO}_4^{2-}$  до 3,0% осадок сушили и прокачивали при 750°C.

При снижении концентрации в растворе сульфата цинка, наряду с основным сульфатом цинка, в основном образуется объемный гидрофильный, плохо фильтрующийся аморфный осадок гидроксида цинка, что вызывает затруднения при его дальнейшей обработке карбонатом или гидрокарбонатом аммония, большой расход этих реагентов, а сушка и прокатка при

750°C сопровождаются выделением большого количества оксида углерода (IV) и аммиака.

В данной работе показаны возможности быстрого и эффективного обезвоживания гидроксида цинка, полученного из слабоконцентрированных растворов сульфата цинка [4].

Из раствора, содержащего 100 мг/дм<sup>3</sup> иона Zn (II), водным аммиаком до pH 8–9 осаждается гидроксид цинка. Осадок гидроксида цинка отделяли от раствора фильтрацией.

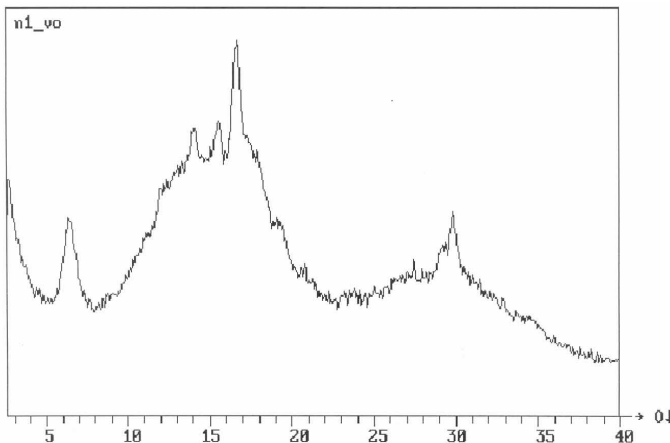
Согласно теории ДЛФО [5], в данных условиях реализуется коагуляция во вторичном энергетическом минимуме, что приводит к образованию рыхлого, легко пептизирующегося осадка.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке APC-5 (Дрон-1); Cu – анод, И – углы скольжения, d/n, A – межплоскостные расстояния, I/I<sub>0</sub>, % – относительная интенсивность.

Рентгенофазовый анализ осадка (рис. 1) свидетельствует об аморфном состоянии большей части фаз, из которых состоит данный осадок. Однозначное решение качественного и количественного анализа рентгеновского спектра практически невозможно. Тем не менее по наличию отдельных кристаллических рефлексов спектра обнаружен  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  – основа и примеси  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,

**Таблица 1**  
**Температуры разложения ряда солей цинка и аммония, содержащихся в цинксодержащих осадках**

Соли	Температура, °C
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	> 218
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	58
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	125
$\text{ZnCO}_3$	300
$\text{ZnSO}_4$	> 600



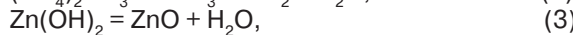
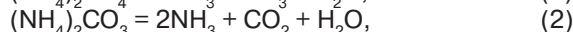
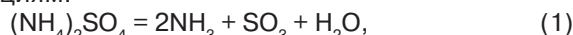
**Рис. 1. Рентгенофазовый анализ осадка, полученного до нагревания в автоклаве, после осаждения из раствора и отделения осадка фильтрацией**

$6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и др.

Влажность осадка 85 %.

Под микроскопом видна шаровидная форма частиц.

В табл. 1, по данным [6, 7], даны температуры разложения ряда соединений цинка и аммония, находящиеся в цинксодержащих осадках по реакциям:



Согласно табл. 1, выдержка такого осадка при температуре  $> 125^\circ\text{C}$  приводит к образованию оксида  $\text{ZnO}$  по реакции (3), при этом в газовую фазу уходят пары воды и, возможно, в небольших количествах аммиак. Образующийся после нагрева в автоклаве оксид цинка  $\text{ZnO}$  содержит сульфаты аммония и цинка, имеющие более высокую температуру разложения. Количество последних зависит от исходной концентрации сульфата цинка, числа циклов промывки, времени и температуры сушки и других условий.

Нагрев аморфного гидрофильного влагоемкого осадка гидроксида цинка приводит к тому, что в газовую фазу переходят значительные массы воды, что увеличивает энергозатраты.

Эти энергозатраты можно существенно сократить, если учесть, что нет необходимости испарять всю имеющуюся в осадке воду, достаточно, чтобы при температуре раз-

ложения выполнялось условие: давление диссоциации гидроксида по реакции (3)  $P_{\text{равн}}$  было бы больше внешнего давления насыщенных водяных паров  $P$  в автоклаве над осадком.

На рис. 2 дана зависимость изменения энергии Гиббса при стандартных условиях  $\Delta G_T^0$  для реакции (3) в предположении, что образуется жидкая вода  $\text{H}_2\text{O}_\text{ж}$  (кривая 1) или пар  $\text{H}_2\text{O}_\text{г}$  (кривая 2). Видно, что в интервале  $298\text{--}380^\circ\text{K}$  реакция (3) с образованием  $\text{H}_2\text{O}_\text{ж}$  термодинамически более вероятна, чем с образованием  $\text{H}_2\text{O}_\text{г}$ . Когда все участники реакции конденсированные фазы, как это происходит для реакции (3) с образованием  $\text{H}_2\text{O}_\text{ж}$ , при любом давлении реакция при  $298\text{--}320^\circ\text{K}$  невозможна ( $\Delta G_T^0 > 0$ ), а при  $320\text{--}380^\circ\text{K}$  термодинамически возможна ( $\Delta G_T^0 < 0$ ). Реакция (3) с образованием  $\text{H}_2\text{O}_\text{г}$  при  $298\text{--}358^\circ\text{K}$  невозможна, а при температуре больше  $358^\circ\text{K}$  становится возможной.

Реакция (3) термодинамически возможна при внешнем давлении насыщенных водяных паров  $P$ , удовлетворяющем условию:

$$\Delta G_T < 0, \text{ а так как}$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln P, \text{ то}$$

$$\Delta G_T^0 + RT \ln P < 0,$$

$$\text{откуда } (\Delta G_T^0/RT) + \ln P < 0;$$

$$-\ln K_p + \ln P < 0;$$

$$\ln K_p > \ln P;$$

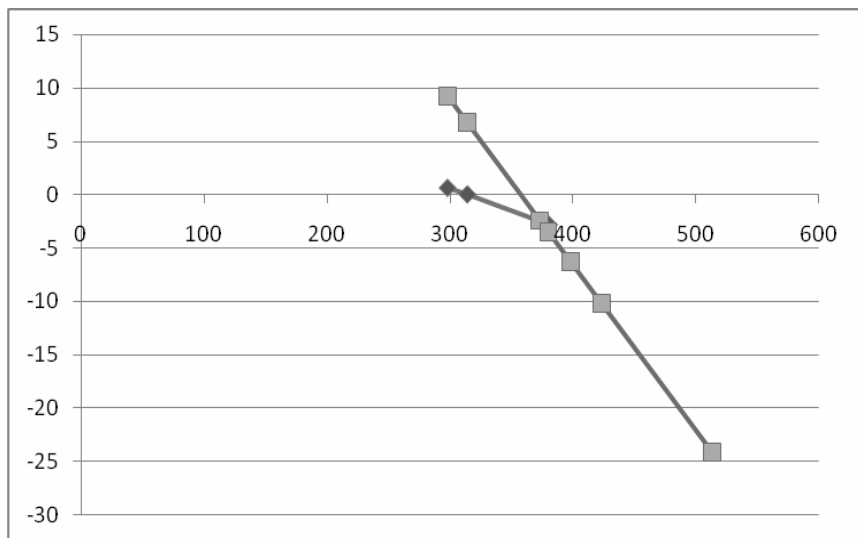
$$K_p > P.$$

Для реакции (3)  $K_p = P_{\text{равн}}$ , где  $P_{\text{равн}}$  – давление диссоциации гидроксида цинка, откуда  $P_{\text{равн}} > P$ .

Согласно закону Рауля (вторая формулировка),

$$(P_{\text{растворитель}} - P_{\text{раствор}})/P_{\text{растворитель}} = iX_2, \text{ где}$$

$P_{\text{растворитель}}$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем при данной температуре,



**Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса при стандартных условиях  $\Delta G_T^0$  для реакции (3):**

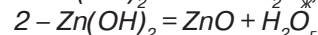
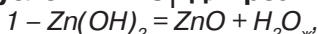


Таблица 2

## Зависимость влажности осадка от температуры нагрева в автоклаве

Температура нагрева в автоклаве, °С	100	120	130	140	150	170	190
Влажность осадка после фильтрации, % мас.	86	83	69	65	62	64	65

$P_{\text{раствор}}$  – давление насыщенного пара над раствором при той же температуре,

$X_2$  – молярная доля растворенных веществ,  
 $i$  – изотонический коэффициент, причем  $i = 1$  для неэлектролитов и  $i > 1$  для электролитов.

Таким образом,  
 $P_{\text{растворитель}} > P_{\text{раствор}}$   
 значит, тем более при данной температуре будет выполняться условие

$P_{\text{равн}} > P_{\text{раствор}}$   
 Таким образом, если давление диссоциации гидроксида цинка  $P_{\text{равн}}$  больше давления насыщенных водяных паров над раствором  $P_{\text{раствор}}$  и, тем более, если  $P_{\text{раствор}}$  больше давления насыщенных водяных паров над чистым растворителем  $P$ , то разложение гидроксида цинка по реакции (3) термодинамически возможно.

На рис. 3 дана зависимость от температуры давления диссоциации гидроксида цинка по реакции (3)  $P_{\text{равн}}$  (кривая 1), и давления насыщенного пара воды  $P$  (кривая 2). Видно, что условие  $P_{\text{равн}} > P$  выполняется.

На рис. 4–6 для реакций (3–5) в интервале 298–1300°K даны зависимости от температуры изменений энергии Гиббса при стандартных условиях  $\Delta G_T^0$  (рис. 4),  $\lg K_p$  (рис. 5) и изменений энтальпий при стандартных условиях  $\Delta H_T^0$  (рис. 6), где кривая 2 – зависимость для насыщенного пара растворителя,

- кривая 3 – зависимость для реакции 3,
- кривая 4 – зависимость для реакции 4,
- кривая 5 – зависимость для реакции 5.

Из данных рис. 4, 5 следует, что образование 1 моля ZnO по реакции (3) возможно при  $T > 358$  °K, по реакции (4) – при  $T > 404$  °K, по реакции (5) – при  $T > 1273$  °K (для этих реакций при указанных температурах  $\Delta G_T^0 < 0$ ).

Разложение осадка под давлением только насыщенных водяных паров по реакции (3), как уже было показано, возможно при  $T > 258$  °K (рис. 2 и 3). Разложение осадка под давлением только насыщенных водяных паров по реакциям (4 и 5) возможно при  $T > 404$  °K и  $T > 1274$  °K соответственно.

Для осадка, содержащего гидроксиды, карбонаты и сульфаты цинка, для получения 1 моля ZnO только по реакции (3) следует осуществлять нагрев в интервале 358 °K <  $T$  < 404 °K, только по реакциям (3 и 4) в интервале 358 °K <  $T$  < 1274 °K, по реакциям (3 – 5) – при  $T > 1274$  °K.

Из данных рис. 6 следует, что тепловой эффект испарения воды и тепловые эффекты реакций разложения реакций (3–5) слабо зависят от температуры и идут с поглощением тепла (эндотермические). Наименьшее количество тепла расходуется на испарение воды (~40 кДж/моль – кривая 2), затем – по реакции (3) (~55 кДж/моль – кривая 3), большее количество тепла (~70 кДж/моль – кривая 4) расходуется по реакции (4), еще большее (~236 кДж/моль – кривая 5) – по реакции (5). По мере повышения температуры при нагревании вначале испаряется вода, затем осуществляются реакции в последовательности 3, 4, 5.

Нагрев при 140–190°С приводит к разложению только гидроксида и карбоната цинка. После такой обработки осадок фильтруют, промывают водой, а затем при необходимости – растворами карбоната или гидрокарбоната аммония, расход которых резко снижается по сравнению со способом [2]. Кроме того, если учесть, что, согласно данным [6], чем меньше содержание сульфатионов в прокаливаемом продукте, тем ниже температура прокалики, ниже содержание воднорастворимых примесей в конечном продукте, выше содержание основного вещества и выше белизна продукта.

Осадок после фильтрации и промывки нагревали в автоклаве до 130–170 °С и выдерживали при этой температуре не менее 30 мин.

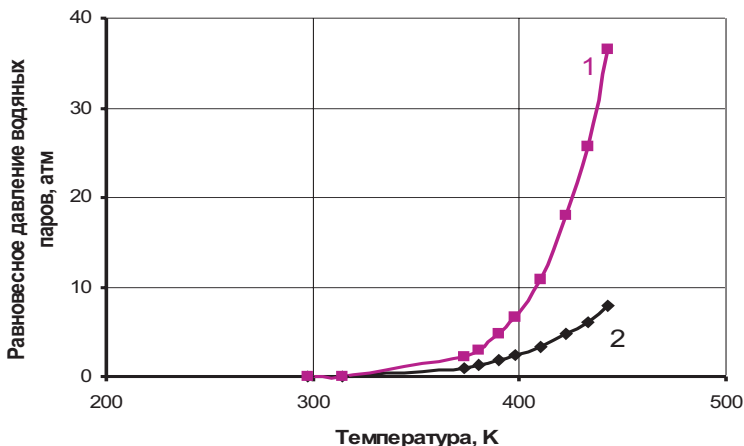
Осадком заполняли значительный объем автоклава, чтобы избежать энергозатрат на испарение большого количества влаги влагоемкого осадка, вместе с тем при испарении части воды устанавливается давление насыщенных паров, соответствующее температурам 130–170 °С.

После нагревания в автоклаве и охлаждения пульпы осадок легко фильтруется и промывается.

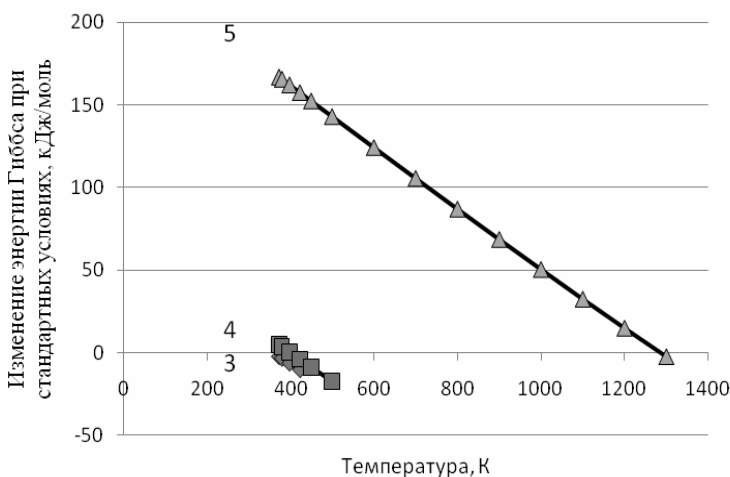
Таблица 3

## Характеристика фаз осадка, полученного нагреванием в автоклаве

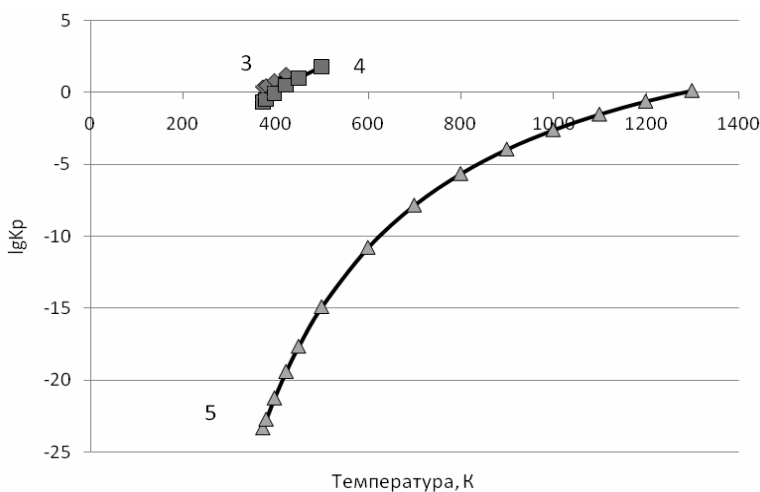
Фазы	Содержание фаз в осадке, объемный %	Межплоскостные расстояния $d/n$ ,	Интенсивность $I/I_0$
ZnO	71,56	2,48; 2,82; 2,60	100, 71, 56
$\alpha$ - ZnSO <sub>4</sub>	3,98	3,44; 2,67; 2,79	100, 80, 50
$\beta$ - ZnSO <sub>4</sub>	2,99	3,54; 4,17; 2,65	100, 80, 75
ZnO · 2ZnSO <sub>4</sub>	2,97	2,97; 2,47; 3,67	100, 100, 80
2ZnO · 3ZnSO <sub>4</sub>	2,95	2,99; 3,71; 3,38	100, 95, 95
3Zn(OH) <sub>2</sub> · ZnSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	2,88	10,0; 2,75; 1,58	100, 90, 50
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,55	4,27; 4,17; 7,51	100, 90, 85
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,33	4,33; 4,39; 3,06	100, 65, 55
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	2,29	4, 15; 3,76; 4,30	100, 65, 60
CaSO <sub>4</sub>	2,25	4,40; 4,05; 2,92	100, 53, 27
Zn(OH) <sub>2</sub>	1,75	3,50; 2,85; 2,33	100, 30, 20
	1,50	6,97; 3,09; 2,97	100, 30, 30



**Рис. 3. Зависимость от температуры:**  
1 – давления диссоциации гидроксида цинка по реакции (3)  $P_{равн}$   
2 – давления насыщенного пара воды  $P$



**Рис. 4. Зависимость от температуры изменений энергии Гиббса при стандартных условиях  $\Delta G_T^0$ :**  
3 – для реакции 3, 4 – для реакции 4, 5 – для реакции 5



**Рис. 5. Зависимость от температуры  $\lg K_p$ :**  
3 – для реакции 3, 4 – для реакции 4, 5 – для реакции 5

В табл. 2 дана зависимость влажности осадка после фильтрования и однократной промывки от температуры нагрева в автоклаве. Нагрев осадка в автоклаве при температуре ниже  $140^\circ\text{C}$  не дает желаемого качества осадка по влагосодержанию.

На рис. 7 и в табл. 3 по данным рентгенофазового анализа дан количественный фазовый состав осадка, полученного после нагревания.

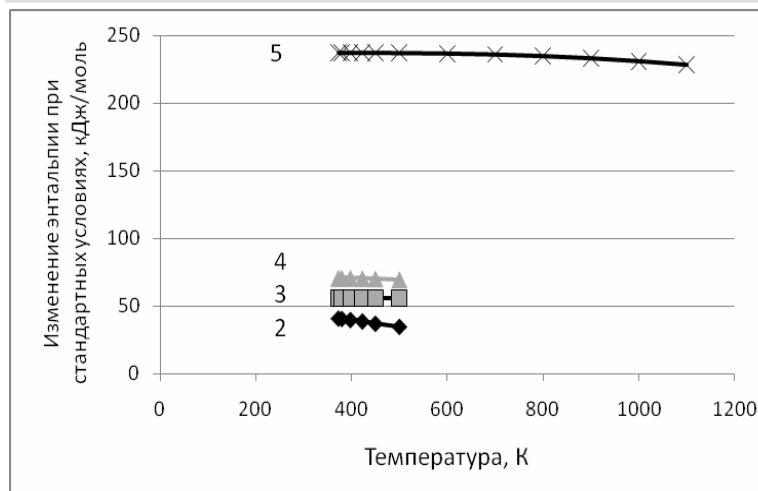
Сравнение данных рентгенофазового анализа осадка, полученного до и после нагрева в автоклаве (рис. 1 и 7), свидетельствует о том, что нагрев в автоклаве при  $150^\circ\text{C}$  приводит к переходу от коагуляционной к кристаллизационной структуре осадка. Поэтому осадок после нагрева в автоклаве легко фильтруется и промывается.

Под микроскопом видны кристаллы игольчатой формы, характерной для оксида цинка.

После нагрева в автоклаве, охлаждения и фильтрации осадка оставшуюся в осадке влагу можно удалить сушкой для получения конечного продукта, пригодного для переработки на цинковых заводах.

Для получения конечного продукта по известному способу из осадка, содержащего 85 % влаги и 15 % сухого вещества, необходимо испарить  $85:15 = 5,7$  единиц влаги на единицу продукта, а по предлагаемому способу [4] при влажности 60 % (40 % сухого) необходимо испарить  $60:40 = 1,5$  единицы влаги, т.е. в  $5,7:1,5 = 3,8$  раза меньше. Количество энергии, затрачиваемое на сушку продукта, снижается в такое же количество раз соответственно.

Для замены сульфат-ионов на карбонат-ионы полученный после нагрева в автоклаве осадок промывали растворами карбоната или гидрокарбоната аммония. Из данных табл. 1 видно, что карбонаты имеют более низкую температуру разложения, чем соответствующие сульфаты. В данных табл. 3 количество сульфатов невелико, поэтому расход карбонатов незначителен, к тому же последующая после сушки прокатка имеет температуру меньше  $700^\circ\text{C}$ . В газовую фазу переходят незначительные количества углекислого газа и аммиака. По мере снижения количества гидроксида



**Рис. 6. Зависимость от температуры изменений энтальпий при стандартных условиях  $\Delta H_T^0$ :**

2 – для насыщенного пара растворителя,  
3 – для реакции 3,  
4 – для реакции 4,  
5 – для реакции 5

цинка и увеличения основных сульфатов цинка и двойных солей сульфатов аммония и цинка осуществляется плавный переход от данного способа [4] к способу [2].

Расчеты показывают, что, например, данный способ обезвоживания можно использовать для гидроксидов Bi, Cu, Fe, Ni, Zn, Pb, Cd и Co, у которых давление диссоциации гидроксидов больше давления насыщенного водяного пара при температуре разложения. Способ, наоборот, не применим, например, для гидроксидов Al, Ca, Mg, Mn, у которых давление диссоциации гидроксидов меньше давления насыщенного водяного пара при температуре разложения.

В качестве нейтрализаторов, помимо водного аммиака, можно использовать и другие щелочные реагенты, например NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и т.п.

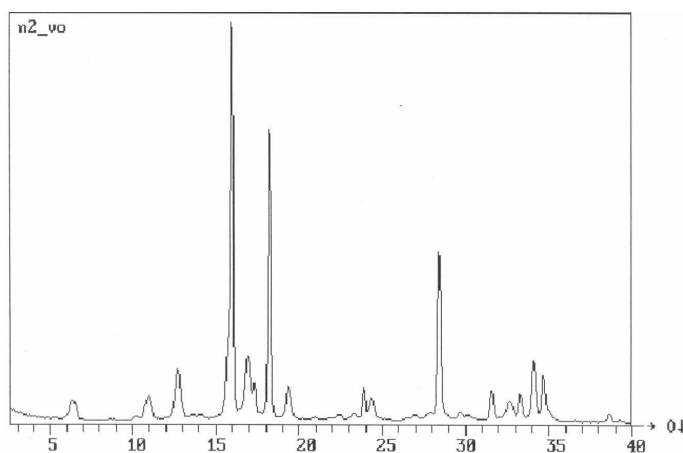
### ВЫВОДЫ

1. Предложен способ обезвоживания цинксодержащих продуктов, который включает выделение цинксодержащего осадка из раствора водным аммиаком, нагревание в ав-

токлаве до температуры разложения гидроксида цинка  $t_{\text{разл}}$  больше или равно  $140^\circ\text{C}$  и выдерживание при этой температуре, при этом давление диссоциации гидроксида должно превышать внешнее давление в автоклаве над осадком. После нагревания осадок фильтруют и промывают, а затем, при необходимости, обрабатывают раствором карбоната или гидрокарбоната аммония, сушат и вновь прокаливают при  $300\text{--}750^\circ\text{C}$ . Это приводит к переходу от коагуляционной к кристаллизационной структуре осадка.

2. Применение данного способа обезвоживания позволяет получить осадок, который легко фильтруется и промывается, при этом снижаются энергозатраты, уменьшается расход реагентов и улучшаются экологические характеристики процесса.

3. Способ можно использовать для обезвоживания других гидроксидов, у которых давление диссоциации гидроксидов больше давления насыщенного пара при температуре разложения гидроксида.



**Рис. 7. Рентгенофазовый анализ осадка, полученного после нагревания в автоклаве**

## Литература

1. Евдокимова А.К. и др. // Цвет. металлы. 1962. № 4. С. 41-46.
2. Пат. № 2019511 РФ, С 01 G 9/02. Способ получения оксида цинка из цинксодержащих продуктов.
3. Абевова Т.А. и др. // Цветные металлы. 1993. № 5. С. 20-22.
4. Пат. 2088679 РФ, С 22 В 3/44/С 22 В 19:00. Способ извлечения цинка из кислых сульфатных растворов.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. С. 325–341.
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – М.: Химия, Ленинградское отделение. 1977. С. 42–114.
7. Рипан Р., Читяну И. Неорганическая химия, ч. 2. – М.: Мир, 1972. С. 793.