МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.О. АУЭЗОВА

А.В. Протопопов, А.С. Колесников

КОНСПЕКТЫ ЛЕКЦИЙ

по дисциплине
«Основы комплексной переработки полиметаллического сырья»

для студентов специальности
5В070900(050709)-«Металлургия»

ШЫМКЕНТ 2013г.

УДК 540.1(078.4)
ББК 33.242я78
П 65

Рецензенты:

Каратаева Г.Е.- к.т.н., доцент кафедры «Технология электротермических производств и металлургия» ЮКГУ им. М.Ауезова

Абильдаев А.К.- главный инженер филиала ТОО «Корпорация Казахмыс»- Карагандинский литейный завод

П 65 Протопопов А.В., Колесников А.С.

.

Основы комплексной переработки полиметаллического сырья. Конспекты лекций.- Шымкент: Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауеэова, 2013. -124с.

ISBN 854-701-245-062-5.

Конспекты лекций посвящены описанию основ комплексной переработки полиметаллического сырья, проблемам комплексного использования сырья, их всесторонним значением для экономики страны и технического прогресса а также экономической эффективности комплексного использования сырья при добыче и обогащении руд.

Конспекты лекций предназначены для студентов высших учебных заведений по специальности 5В070900(050709)-Металлургия.

В конспектах лекций даны контрольные вопросы для самоконтроля знаний студента.

УДК 540.1(078.4)
ББК 33.242я78

ISBN 854-701-245-062-5.

© ЮКГУ им. М. Ауезова
© Протопопов А.В.,
Колесников А.С.

Содержание

Введение…… 3
Лекция 1. Проблемы комплексного использования сырья в металлургическом производстве…… 5
Лекция 2. Промпродукты металлургического производства: шлаки, кеки, шламы, промышленные растворы…… 15
Лекция 3. Комплексная переработка шлаков медного производства…….. 18
Лекция 4. Комплексная переработка забалансовых медных руд…….. 24
Лекция 5. Переработка медных руд методами кучного, подземного выщелачивания…… 27
Лекция 6. Комплексная переработка пылей свинцового производства с использованием электротермической плавки…… 33
Лекция 7. Гидрометаллургическая переработка свинцовых пылей…….. 38
Лекция 8. Утилизация промпродуктов свинцового производства 44
Лекция 9. Комплексная переработка цинковых шлаков……... 50
Лекция 10. Переработка кеков цинкового производства…….. 57
Лекция 11. Комплексная переработка красных шламов глиноземного производства…… 62
Лекция 12. Извлечение цветных металлов из промышленных растворов алюминиевого производства…… 66
Лекция 13. Комплексное использование медного, алюминиевого вторичного сырья…… 71
Лекция 14. Комплексная переработка свинцового аккумуляторного лома……..... 74
Лекция 15. Утилизация газов, сточных вод металлургического производства…… 80
Заключение……. 18

Введение

Важность проблемы комплексного использования сырья объясняется ее всесторонним значением для экономики страны и технического прогресса в народном хозяйстве. Продукция цветной металлургии используется во многих отраслях промышленности. Однако одни редкие элементы, весьма необходимые для развития электроники, радиотехники, машиностроения (гафний, рубидий), вообще не образуют минералов, другие (кадмий, селен, теллур, индий, рений, галлий, скандий, таллий, германий) хотя и образуют их, но находятся в таком рассеянном состоянии, что извлечь их в металлургическом производстве можно только попутно.

Экономическая эффективность комплексного использования сырья при добыче и обогащении руд обеспечивается в первую очередь сокращением расходов трудовых и материальных ресурсов на горные работы, дробление и измельчение руд. На обогатительных фабриках дополнительная прибыль получается также от выпуска, помимо основной продукции, пиритных, баритовых, магнетитовых и других концентратов. На металлургических заводах экономия достигается главным образом за счет снижения расхода сырья на единицу продукции, попутного извлечения ценных компонентов, утилизации отходящих газов (сернистого ангидрида, фтора, хлора) и других мероприятий. Так, например, себестоимость производства 1 т серной кислоты из металлургических газов в 1,5-2 раза меньше, чем из колчеданного сырья и из природной серы.

Настоящий курс лекций по дисциплине «Основы комплексной переработки полиметаллического сырья» является специальным курсом для студентов специальности 5В070900-Металлургия.

Целью обучения по дисциплине «Основы комплексной переработки полиметаллического сырья» является подготовка из студента бакалавра-металлурга по специальности 5В070900-Металлургия.

Конспекты лекций посвящены описанию комплексной переработке природного и техногенного сырья

Лекция 1. Проблемы комплексного использования сырья в металлургическом производстве.

1 Эффективность комплексного использования полиметаллического сырья.

2 Показатели уровня комплексного использования сырья.

3 Охрана окружающей среды при комплексной переработке минерального сырья.

Важность проблемы комплексного использования сырья объясняется ее всесторонним значением для экономики страны и технического прогресса в народном хозяйстве. Продукция цветной металлургии используется во многих отраслях промышленности. Однако одни редкие элементы, весьма необходимые для развития электроники, радиотехники, машиностроения (гафний, рубидий), вообще не образуют минералов, другие (кадмий, селен, теллур, индий, рений, галлий, скандий, таллий, германий) хотя и образуют их, но находятся в таком рассеянном состоянии, что извлечь их в металлургическом производстве можно только попутно.

В настоящее время металлы платиновой группы, редкие, рассеянные и редкоземельные элементы получают практически только при комплексной переработке рудного сырья. В результате попутного извлечения ценных компонентов в цветной металлургии получают также золото, серебро и более четверти всей производимой в стране серной кислоты. Широкое внедрение технологических процессов, обеспечивающих комплексное использование сырья, обеспечило создание таких отраслей промышленности, как полупроводниковая и радиоэлектронная, содействовало развитию производства сверхтвердых и жаропрочных материалов.

В последние десятилетия наблюдается некоторое снижение содержания металлов в рудах большинства месторождений. Для увеличения производства цветных, редких и драгоценных металлов приходится разрабатывать более сложные в горно-геологическом отношении рудные залежи; вовлекать в переработку труднообогатимые руды с низким содержанием металлов; использовать отвалы длительно хранящихся полупродуктов и отходов металлургического производства;

разрабатывать и внедрять новые технологические процессы; осуществлять многие технические мероприятия для уменьшения потерь руды в недрах и разубоживания ее при добыче, повышения извлечения металлов при обогащении руд и металлургической переработке концентратов.

В ряде подотраслей цветной металлургии (производство меди, никеля, цинка, свинца, титана и др.) попутное извлечение ценных компонентов связано с удалением их на различных стадиях технологического цикла как вредных примесей, препятствующих нормальному течению процесса и получению основных металлов нужной степени чистоты. Поэтому попутное извлечение помогает успешно решать проблему повышения качества металлов и их соединений.

При больших масштабах производства экономическая эффективность попутного извлечения из сырья ценных компонентов резко возрастает. Так, реализация попутной продукции, составляющей почти четвертую часть от общего объема товарной продукции на Балхашском и Усть-Каменогорском комбинатах, обеспечивает первому − одну треть, а второму − более половины всей получаемой прибыли.

Экономическая эффективность комплексного использования сырья при добыче и обогащении руд обеспечивается в первую очередь сокращением расходов трудовых и материальных ресурсов на горные работы, дробление и измельчение руд. На обогатительных фабриках дополнительная прибыль получается также от выпуска, помимо основной продукции, пиритных, баритовых, магнетитовых и других концентратов. На металлургических заводах экономия достигается главным образом за счет снижения расхода сырья на единицу продукции, попутного извлечения ценных компонентов, утилизации отходящих газов (сернистого ангидрида, фтора, хлора) и других мероприятий. Так, например, себестоимость производства 1 т серной кислоты из металлургических газов в 1,5-2 раза меньше, чем из колчеданного сырья и из природной серы.

Значительно больший экономический эффект по сравнению с основным производством дает организация переработки шлаков, кеков, шламов и других полупродуктов и отходов металлургического производства. В настоящее время

наибольший эффект от переработки шлаков получается в свинцово-цинковой и оловянной промышленности, где объемы переработки шлаков из года в год непрерывно увеличиваются.

Расчеты показывают, что капитальные вложения на строительство объектов новой техники и сооружение современных систем пылеулавливания и газоочистки, обеспечивающих повышение комплексности использования сырья, окупаются в 1,5-2 раза быстрее, чем капитальные вложения на строительство новых предприятий цветной металлургии.

Большое социальное значение проблемы комплексного использования сырья объясняется как необходимостью охраны недр и рационального использования природных богатств, так и требованиями законодательства о защите окружающей среды − воздушного и водного бассейна и земной поверхности.

Использование попутно добываемых нерудных ископаемых, вскрышных пород и других отходов горного производства для строительных целей, не только снижает себестоимость добычи руды, но и облегчает решение задачи по рекультивации земной поверхности, нарушенной в результате эксплуатации месторождений.

Обогатительные и металлургические предприятия являются одним из источников загрязнения воздушного и водного бассейнов вредными выбросами и промышленными стоками. Утилизация ценных компонентов металлургических газов одновременно обеспечивает их очистку от вредных веществ и способствует оздоровлению воздушного бассейна в районе действия металлургических предприятий.

Сооружение водоочистных установок и внедрение водооборота на металлургических заводах и обогатительных фабриках цветной металлургии не только предотвращает загрязнение рек и морей промышленными стоками, но и позволяет извлечь из них часть ценных элементов: золота, молибдена, вольфрама и др.

Оценка комплексности использования сырья производится в соответствии с тем, что количественная оценка состояния комплексности использования сырья осуществляется на основе показателей уровня использования сырьевых ресурсов. Уровень комплексности использования сырья может быть объективно

охарактеризован лишь системой показателей, отражающих как результаты комплексного использования сырья в каждом конкретном случае, так и специфику самого сырья. К этим показателям относятся достигнутые или ожидаемые результаты рационального использования сырья − число извлекаемых компонентов, степень извлечения и лотерь ценных компонентов и т. д.

Показатели уровня комплексного использования сырья используются при планировании, учете, отчетности и анализе производственной деятельности предприятий и подотраслей цветной металлургии. Эти показатели должны отвечать двум основным требованиям − обеспечивать полноту и сопоставимость данных для определения уровня комплексности использования сырья.

Уровень комплексного использования сырья зависит от особенностей сырья, применяемой технологии и оборудования, специализации, кооперирования и комбинирования предприятий, от потребностей народного хозяйства в продуктах комплексной переработки сырья и ряда других факторов.

Необходимым условием определения уровня комплексного использования сырья является четкое установление перечня ценных компонентов для каждого вида перерабатываемого сырья. Этот перечень должен быть обоснован с позиций народнохозяйственной эффективности и технической возможности извлечения каждого ценного компонента из конкретного сырьевого источника.

Показатели уровня комплексного использования сырья делятся на две группы − исходные и расчетные. В группу исходных показателей входят:

а) ценные компоненты в сырье (число, перечень, содержание в процентах или в граммах на тонну, весовое количество);

б) ценные компоненты в отходах (весовое количество отходов, весовое количество и содержание каждого ценного компонента);

в) ценные компоненты в оборотных продуктах (содержание и весовое количество их);

г) «неучтенные потери» ценных компонентов (весовое количество неучтенных потерь ценных компонентов).

К расчетным показателям относятся:

а) извлечение ценных компонентов (извлечение каждого ценного компонента в одноименные и разноименные продукты);

б) потери ценных компонентов (потери каждого ценного компонента по видам и источникам потерь);

в) доля стоимости сопутствующих ценных компонентов в сырье и товарной продукции (в процентах к общей стоимости основных и сопутствующих компонентов);

г) степень комплексности использования сырья (число и перечень ценных компонентов, извлекаемых в товарную продукцию);

д) полнота использования сырья (извлечение ценных компонентов в реализуемые и оплачиваемые по этим компонентам виды продукции);

е) условно обобщающий коэффициент комплексности использования сырья (отношение стоимости извлеченных компонентов к стоимости ценных компонентов в сырье по единым ценам). Различают фактический и потенциальный коэффициент комплексности использования сырья.

Три последних расчетных показателя − степень комплексности использования сырья, полнота использования сырья и обобщающий коэффициент комплексности использования сырья − относятся к числу результирующих показателей уровня комплексного использования сырья.

Фактический коэффициент комплексности отражает фактический уровень извлечения ценностей из перерабатываемого сырья за данный период. Потенциальный коэффициент комплексности представляет собой отношение стоимости полезных компонентов, извлечение которых целесообразно в ближайший перспективный период, при оптимальной полноте извлечения этих компонентов, к стоимости всех ценных компонентов в сырье. Он показывает, какая часть ценностей может быть извлечена из сырья при технически возможном и экономически оправданном уровне использования ценных компонентов. Разность между потенциальным и фактическим коэффициентами комплексности характеризует экономически обоснованные резервы использования сырья, а отношение указанных коэффициентов − степень использования потенциала сырья.

Контрольные вопросы:

1. Что является необходимым условием определения уровня комплексного использования сырья?
2. Перечислите показатели уровня комплексного использования сырья.
3. Охрана окружающей среды при комплексной переработке минерального сырья.

Список использованной литературы:

1 Э.А.Туркебаев, Г.Х.Садыков Комплексное использование сырья и отходов промышленности.- Алма-ата: Казахстан, 1988, 140 с.

2 Б.М.Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988, 288 с.

3 Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Часть 1- Алма-Ата: Наука, 1980.-272с.

4 Снурников А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1977.-272с.

5 Снурников А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. – Москва: Металлургия, 1986.

6 Охрана окружающей среды от загрязнения предприятиями черной металлургии. - М. : Металлургия, 1982. - 208 с.

7 www. metallugy. ru

Лекция 2. Промпродукты металлургического производства: шлаки, кеки, шламы, промышленные растворы.

1 Продукты и промпродукты металлургического производства.

2 Характеристика промпродуктов металлургического производства: шлаки, штейны, пыли, газы.

Металлургическое производство выпускает шесть видов продукции: цветные металлы и сплавы; химические реагенты; минеральные удобрения; строительные материалы; тепловая и

электроэнергия; кислород, аргон, технические газы. В зависимости от осуществляемой технологии и состава получаемых металлов различают черновые и рафинированные металлы. Черновые металлы загрязнены примесями, в число их входят вредные и ценные элементы, которые являются спутниками основного металла. Вредные примеси ухудшают свойства основного металла (электропроводность, пластичность, коррозионную стойкость), делают их непригодными для использования. Ценные спутники – это благородные металлы, сурьма, галлий, индий, висмут и другие, их необходимо извлекать. Черновые металлы подвергают рафинированию с получением товарных. Сортов металлов много, ГОСТом установлен выпуск 6-10 и более марок каждого конкретного металла. В соответствии с потребностью некоторые предприятия выпускают металлы повышенной чистоты, получение их связано с большими дополнительными затратами труда, времени и средств. Выпуск и качество сверхчистых металлы регламентируется Техническими условиями (ТУ), заключенными между поставщиком и заказчиком.

К промпродуктам или промежуточным продуктам относятся штейны. Штейн – сплав сульфидов тяжелых цветных металлов (Cu, Ni, Pb, Zn) с сульфидом железа, в котором растворены примеси. Штейны являются промежуточным металлосодержащим продуктом, получение которых характерно для пирометаллургических способов извлечения меди, никеля, свинца.

В производстве цветных металлов получают медные, медно-никелевые, никелевые, полиметаллические штейны. Штейны не смешиваются с продуктами плавки, что позволяет отделять их путем отстаивания. Состав штейнов разнообразен, %: Cu 0,1-60, Ni 0,5-20, Pb 0,1-20, Zn 1-10, Fe 20-60, S 15-30. В штейнах присутствуют в основном соединения Cu_2S, FeS, Ni_3S_2, ZnS, PbS. Характерной особенностью медных и медно-никелевых штейнов является постоянство в них содержания серы и обязательно присутствие кислорода в форме растворенных оксидов железа Fe_3O_4. При выполнении металлургических расчетов содержание S в таких штейнах принимают равным 25%. Медные и медно – никелевые штейны является коллектором благородных металлов, а также Se, Te, As, Sb, Bi, Cd и т.д. Штейновые расплавы

отличаются небольшой вязкостью, которая снижается при увеличении температуры.

Шлаки – обязательный продукт большинства металлургических плавок. Это расплав оксидов, включающий компоненты пустой породы и флюсов. Кроме оксидов шлаки включают некоторое количество извлекаемых металлов. При низком содержании цветных металлов шлаки являются отвальным продуктом, т.е. отходами металлургического производства. Однако, в последнее время шлаки становятся ценным сырьем, поэтому они направляются на обеднение или в качестве оборотных материалов. Шлаки – это та среда, в которой протекают основные физико-химические взаимодействия и реакции получения металлосодержащих продуктов, шлака конечного состава, а также разделение жидких продуктов плавки. Масса и свойства шлаков определяют расход тепла при плавке и оказывают решающее влияние на конечные показатели плавки. От выхода и свойств получаемых шлаков полностью зависят потери ценных металлов, т.е. их конечное извлечение.

Потери со шлаками бывают электрохимические (частичное растворение в шлаковом расплаве штейна) и механические (запутывание мельчайших, взвешенных в шлаках сульфидных или металлических капель). Для каждого процесса подбирают оптимальный состав шлаков, соответствующий технологическим и экономическим требованиям. В большинстве случаев необходимо корректировать состав шлаков введением в исходную шихту флюсов. Если оптимальный состав шлаков достигается без добавки флюсов, то перерабатываемая шихта и получающийся шлак называются самоплавкими.

Основные компоненты шлаков цветной металлургии являются SiO_2, FeO, CaO суммарное их содержание от 70 до 90-95%. Концентрация CaO редко превышает 10%. Могут также присутствовать Al_2O_3, MgO, Fe_3O_4, ZnO. Одно из основных физико-химических свойств плавкость шлаков, т.е. температура, при которой шлаковый расплав становится жидкотекучим, т.е. имеет небольшую вязкость. Плавкость шлаков должна быть минимально допустимой, чем меньше температура плавления шлака, тем выше производительность печи и меньше расход тепловой энергии. Реальные шлаки цветной металлургии плавятся обычно при температуре 1100-1250 ^{0}C.

Вязкость шлаковых расплавов влияет на скорость отстаивания продуктов плавки штейна и металла и на скорость металлургических реакций. Увеличение вязкости шлаков существенно повышает механические потери. Большую роль в металлургических плавках играют поверхностное натяжение и межфазное натяжение на границе раздела шлак – штейн (металл). Низкое межфазное натяжение влияет на хорошую взаимную смачиваемость жидких продуктов плавки, что замедляет отстаивание и увеличивает потери металла.

При выборе состава шлака необходимо учесть, что такой компонент как SiO_2 снижает плотность шлака и растворимость в нем штейна, но увеличивает плавкость, вязкость и межфазное натяжение. FeO действует обратно SiO_2, т.е. увеличивает плотность, растворимость в нем сульфидов и металлов, уменьшает межфазное натяжение, вязкость и плавкость шлаков. CaO уменьшает вязкость и плотность шлаков и растворимость в них штейна, увеличивает межфазное натяжение. Al_2O_3 действует аналогично SiO_2. Присутствие MgO_4 и Fe_3O_4 в небольших количествах не влияют на свойства, в больших количествах повышают тугоплавкость и вязкость.

Большинство пирометаллургических процессов характеризуется образованием значительных количеств газов и пыли, эти два продукта удаляются из печей совместно. Газы бывают технологические, образующиеся за счет протекания химических реакций и топочные, являющиеся продуктами сжигания топлива. Состав и количество технологических газов полностью определяются типом сырья и видом применяемого металлургического процесса. Основные компоненты газов SO_2, CO_2, CO и пары H_2O. В отдельных процессах возможно выделение Cl_2, хлоридов, мышьяковистых и других химических соединений.

При сжигании топлива преимущественно образуются CO_2, CO, H_2O. Кроме того, во всех газах присутствуют азот и кислород. В большинстве случаев отходящие газы на выходе из металлургического агрегата имеют температуру 800-1300 ^{0}C и более.

Переработка отходящих газов должна предусматривать:

1) использование ценных компонентов, SO_2 для производства серной кислоты, элементарной серы;

2) использование физического тепла газов для получения пара, горячей воды, подогрева воздуха (дутья);

3) использование горючих составляющих (CO и H_2) в качестве топлива;

4) обезвреживание газов с целью охраны окружающей природы.

Пыли, образующиеся в металлургических процессах, классифицируют на грубые и тонкие. Образование грубых пылей связано с воздействием газового потока на мелкие частицы шихты и продуктов плавки, поэтому химический состав грубых пылей такой же, как состав исходного сырья. Обычно грубые пыли возвращают в оборот. Тонкие пыли образуются за счет возгонки легколетучих компонентов, пары, получающиеся при этом, уносятся газовым потоком и при последующем охлаждении газов конденсируются с образованием твердых частиц или жидких капель. Тонкие пыли иначе называются возгонами.

По химическому составу возгоны резко отличаются от исходного материала. Они обогащены летучими компонентами, например Zn, Cd, Pb, Ge, Jn, Se, Te, Re. Возгоны являются ценным сырьем для извлечения этих элементов, поэтому должны обязательно подвергаться самостоятельной дальнейшей переработке.

Все металлургические пыли подлежат улавливанию с целью использования ценных компонентов, перешедших в пыли и предотвращения загрязнения окружающей природы.

Количество образующейся пыли (пылевынос) зависит от вида металлургического процесса, интенсивности его проведения, количества, скорости движения газов и физико-химических свойств перерабатываемого сырья. Так, при обжиге медных концентратов в печи кипящего слоя пылевынос составляет не менее 25-35%, в электропечах – 3-5%. Организация пылеулавливания на металлургических предприятиях предусматривает комплекс мероприятий и процессов, который осуществляет отдельный участок или цех. При этом происходит отвод запыленных газов от источников образования с последующим выделением твердых частиц из газового потока.

Работу пылеуловителей оценивают по остаточному содержанию пыли в очищенном газе г/м^3, а также по относительной эффективности работы пылеуловителя и

выражают через коэффициент полезного действия η:

$$\eta = Q_{ул}/Q_{исх}\ 100\%$$

или

$$\eta = [(Q_{исх}-Q_{о.г})/Q_{иск}]\ 100\%$$

где: $Q_{исх}$ − количествово пыли в исходном газе; $Q_{ул}$ − количество уловленное в аппарате; $Q_{О.Г}$ − количество пыли в очищенном газе.

В зависимости от исходных характеристик очищаемых газов (температуры, влажности, химического состава) и улавливаемой пыли (крупности частиц, химического и фазового состава) применяют различные типы пылеулавливателей. Существуют три метода очистки от пыли: сухой, мокрый и электрический.

При сухом методе пыль улавливают осаждением частиц под действием силы тяжести из сравнительно медленно движущегося потока газов под действием центробежной силы или фильтрованием. При мокром методе частицы смачивают водой или другими жидкостями и осаждают в виде пульпы из потока запыленных газов. Мокрый метод осуществляют пропусканием потока газов и пылей через слой жидкости или через завесу мелкодисперсных жидких капель. При электрическом методе выделение частиц из запыленного газа происходит под действием электрического поля на одноименно заряженные частицы пыли, приобретающие заряд в результате ионизации молекул газа коронным разрядом.

К сухим пылеуловителям относятся пылевые (осадительные) камеры, газоходы, одиночные и батарейные циклопы, инерционные пылеуловители и тканевые фильтры. Пылевые камеры и газоходы являются простейшими устройствами, в которых за счет резкого увеличения поперечного сечения газохода или уменьшения объема газа при охлаждении снижается скорость движения газового потока. В таких условиях частицы пыли начинают оседать или падать на дно камеры.

Эти камеры очень громоздки, позволяют улавливать только грубую пыль и имеют низкий к.п.д., их используют редко. В циклопах происходит осаждение пыли под воздействием

центробежной силы, возникающей при вращении газового потока в замкнутом цилиндрическом или коническом пространстве и превышающей в несколько раз силу тяжести. Запыленный газовый поток через патрубок вводится тангенциально в верхнюю цилиндрическую часть корпуса циклопа.

Для получения повышенного к.п.д. при большом количестве газов лучше применять несколько параллельно установленных циклонов − групповые циклоны. Кроме того разработана конструкция батарейных циклонов, где газовому потоку придают вращательное движение с помощью установленного направляющего аппарата в виде винта или розетки, которые закручивают струю запыленного газа.

Помимо силы тяжести на частицы, в движущемся газовом потоке, действует сила инерции, под ее влиянием частицы пыли стремятся двигаться прямолинейно и выбрасываются из потока при изменении направления его движения. На использовании этого явления основана работа пылеуловителей жалюзийных и инерционных.

В тканевых фильтрах запыленный газ пропускают через фильтровальную ткань, изготовленную из волокнистых материалов, преимущественно стеклянных и синтетических волокон, а также шерсти и хлопка. В цветной металлургии большое распространение получили рукавные фильтры. Запыленный газ, поступающий на очистку в тканевые фильтры, должен быть предварительно очищен от грубой пыли. Кроме того температура газа должна быть ниже температуры воспламенения (оплавления) ткани.

Рукавный фильтр представляет собой камеру разделенную герметичными перегородками на секции. Фильтрующие элементы из пористой ткани, называемые рукавами или мешками подвешены глухим концом к встряхивающему механизму. Дымосос протягивает запыленный газ через фильтр. Пыль оседает на внутренней поверхности фильтровальных рукавов. Для повышения эффективности работы отдельные секции рукавных фильтров периодически отключают от дымососа и рукава встряхиваются вибрационным механизмом. Пыль осыпается в пылевой бункер и выводится из фильтра. К.п.д. рукавных фильтров 98-99%.

Контрольные вопросы:

1 Рукавный фильтр и его предназначение.

2 Принцип работы пылеуловителя.

3 Дайте определение шлакам.

Список используемой литературы:

1 Романенко А.Г. Металлургические шлаки / А. Г. Романенко. - М. : Металлургия, 1977. - 192 с.

2 И.П. Наркевич, В.В Печковский. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. -М., Химия, 1984, - 324 стр.

3 Равич Б.М. Окладников В.П. и др. Комплексная использования сырья и отходов. М: Химия. 1988.

4 Кунаев А.М., Кожахметов С.М., Ванюков А.В. и др. Основы комплексного использования сырья в цветной металлургии. – Алма-Ата: Наука, 1982.

5 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

6 www. metallugy. ru

Лекция 3. Комплексная переработка шлаков медного производства.

1. Физико-химические свойства шлаков медного производства.

2. Способы переработки шлаков медного производства.

3 Электротермическое обеднение конвертерных шлаков и шлаков автогенной плавки.

Проблему рационального использования рудного сырья и создания безотходной технологии, в частности, при производстве тяжелых цветных металлов, невозможно решать без организации комплексной переработки металлургических шлаков.

Шлаки представляют собой большую ценность, так как

кроме цветных и редких металлов они содержат в больших количествах железо и силикатные составляющие. Комплексное использование всех ценных компонентов шлаков является важнейшей научно-технической задачей. В настоящей главе освещаются только методы извлечения цветных металлов из шлаков.

Конвертерные шлаки медного, никелевого и медно-никелевого производства содержат значительные количества цветных металлов и нуждаются в дополнительной обработке для доизвлечения цветных компонентов.

Содержание меди в конвертерных шлаках медного производства колеблется в широких пределах и обычно составляет 1,5-5%. Количество меди в шлаках находится в определенной зависимости (при одинаковых условиях работы конвертера) от содержания в них кремнезема и магнетита. Чем больше кремнезема, тем меньше магнетита в шлаках и ниже содержание меди.

В настоящее время конвертерные шлаки медного производства в основном возвращают для обеднения в жидком и реже в твердом виде в плавильные агрегаты. Загрузка жидкого конвертерного шлака в отражательные печи отрицательно сказывается на их работе и приводит к увеличенным потерям меди с отвальными шлаками.

Это подтверждается как практикой работы медеплавильных заводов, так и специально проведенными в промышленном масштабе экспериментами. Так, испытания работы отражательной печи на обожженном концентрате без заливки в нее конвертерного шлака показали возможность снижения содержания меди в отвальном шлаке с 0,69 до 0,43%.

Длительные (в течение трех месяцев) промышленные испытания отражательной плавки сырых медных концентратов с загрузкой и без загрузки в печь конвертерного шлака подтвердили его отрицательное влияние. При прочих равных условиях в первом случае (с конвертерным шлаком) потери меди с отвальными шлаками более чем в два раза выше.

При плавке без конвертерного шлака извлечение меди в штейн повысилось с 96 до 98,3%, а потери меди с отвальными шлаками сократились с 2,7 до 0,36%. Если учесть, что выход отвальных шлаков снизился при работе без конвертерного шлака

с 78,7 до 24,7%, то дополнительные потери меди, вызываемые возвратом конвертерного шлака в отражательную плавку при условной мощности завода в 100 тыс. т черновой меди в год, составят примерно 1500-2000 т металла.

Вывод конвертерных шлаков медеплавильного производства из основного технологического цикла на отдельную переработку позволит в несколько раз снизить потери меди с отвальными шлаками отражательных печей. В некоторых случаях отдельная переработка конвертерных шлаков технологически необходима для вывода из процесса таких примесей, как свинец, цинк и сурьма, загрязняющих черновую медь. Вывод конвертерных шлаков из шихты плавильных печей особенно необходим в связи с заменой отражательных печей автогенными и электротермическими агрегатами, в которых условия для их обеднения значительно ухудшаются.

По своим свойствам конвертерные шлаки приближаются к шлакам автогенной плавки. Поэтому в дальнейшем способы их переработки в известной мере будут отождествляться с методами обеднения шлаков автогенной плавки.

В настоящее время в мировой практике получили распространение два основных способа переработки конвертерных шлаков медеплавильного производства − флотация и электротермия.

Для успешного проведения флотации конвертерного шлака необходима его предварительная термическая подготовка (медленное охлаждение), цель которой получить более крупные зерна сульфидов и других соединений. На заводе финской фирмы «Оутокумпу» это достигается путем разлива шлака в прудки слоем 300 мм. На японских заводах кристаллизацию шлака осуществляют в изложницах на разливочных машинах. В частности, на заводе «Саганосеки» несколько таких поточных линий охлаждают и одновременно транспортируют конвертерный шлак от плавильного цеха к флотационной установке.

На предприятии фирмы «Оутокумпу», термически подготовленный конвертерный шлак дробят в три стадии и путем самоизмельчения доводят до крупности 0,05-0,07 мм, после чего флотируют с применением соответствующих реагентов. Содержание меди в хвостах флотации составляет 0,2-0,4%.

Успешные результаты получены и при флотации шлаков кислородно-факельной плавки. При измельчении шлака до 98% класса -0,05 мм получен медный концентрат и хвосты с содержанием меди 10,3-27 и 0,1-0,22% соответственно. Извлечение меди в концентрат составляет 86-89,5%, драгоценных металлов 90-92,9%.

Флотационный способ переработки конвертерных шлаков и шлаков автогенной плавки обеспечивает высокое извлечение меди, но требует предварительного замедленного охлаждения больших объемов шлака, его тонкого измельчения, задалживания определенного количества металла в обороте, возврата на повторную плавку большого объема медного концентрата. Кроме того, извлечение при флотации побочных металлов (никеля, кобальта, цинка) значительно ниже, чем меди. Менее удовлетворительные результаты дает флотация на шлаках, получаемых при сильно окислительной (автогенной) плавке сульфидных медных концентратов. Последним обстоятельством объясняется более широкое применение для шлаков взвешенной плавки электротермического способа обеднения.

Электротермическое обеднение конвертерных шлаков и шлаков автогенной плавки при переработке медных концентратов применяют только в Норильске. Процесс обеднения шлаков осуществляют в основном в отдельных электропечах сопротивления, куда самотеком поступает жидкий шлак из плавильных агрегатов. Для обеднения применяют круглые, овальные и прямоугольные электропечи производительностью до 800 т/сут, работающие в режиме сопротивления периодически или непрерывно. Иногда процесс обеднения проводят в двух последовательно установленных электропечах. Расход электроэнергии составляет 55-70 кВт·ч/т шлака. Обедненный шлак содержит 0,5-0,6% Cu.

Научно-исследовательские и опытные работы по электротермическому обеднению конвертерных шлаков медного производства были проведены еще несколько десятилетий назад. Они показали реальную возможность снижения содержания меди и других металлов в шлаках в печах обеднения. С тех пор взгляды на процесс обеднения шлаков существенно изменились. Приобрел значение такой важный фактор как перемешивание ванны. На опытном заводе Гинцветмета были проведены

испытания по обеднению конвертерных шлаков различных заводов плавкой в жидкой ванне.

Печь обогревали природным газом, предварительно сжигаемым в трех топках. Шихтовку конвертерных шлаков с флюсами проводили с расчетом получения в конечном шлаке 30-35% SiO_2 и 5-6% CaO. Расход сульфидизатора (пирита) составлял 10%, а угля 5% от массы загружаемого шлака. Процесс плавки вели в периодическом и непрерывном режимах. Удельная производительность печи ПЖВ (площадь ванны 1 $м^2$, а электроотстойника 2 $м^2$) составила в среднем в сутки 20 $т/м^2$.

В более поздних исследованиях на опытном заводе Гинцветмета было изучено электротермическое обеднение шлаков автогенной плавки медно-цинковых концентратов в кивцэтном агрегате и в печи КФП. Исследования проводили на электропечи мощностью 1000 кВ·А с различным расходом восстановителя. В ходе исследований было установлено, что скорость обеднения шлаков по меди и цинку определяется главным образом интенсивностью перемешивания, которое создавали искусственно, и степенью контакта шлака с восстановителем. За счет перемешивания ванны скорость возгонки цинка увеличивалась более чем на порядок, а скорость обезмеживания в 3-4 раза против обычной электротермии.

Изменяя степень восстановления оксидов железа до металла, можно регулировать глубину обеднения шлаков по меди и цинку. Так при восстановлении 1% Fe шлаки содержали 0,5% Cu и 0,4-0,5% Zn, при восстановлении 5-7% Fe содержание меди снизилось до 0,2%, а цинка до сотых долей процента. При этом в зависимости от степени восстановления железа получали одну или две донные фазы.

В результате обеднения содержание цинка снижалось в кивцэтном шлаке до 1,5-3,0%, в шлаке КФП до 0,07-0,4%; содержание меди составляло соответственно 0,3-0,32 и 0,2-0,5%.

Скорость обеднения шлаков по цинку составляла 0,7-0,9 (КИВЦЭТ) и 0,1-0,2 (КФП) кг/(мин·$м^2$), а по меди соответственно 0,11-0,13 и 0,22-0,33 кг/(мин·$м^2$).

В связи с наметившейся тенденцией получения методом автогенной плавки непосредственно из концентратов черновой меди или белого матта обеднение образующихся при этом богатых шлаков приобретает возрастающее значение. В этом

отношении представляют интерес исследования электротермического обеднения высококальциевистых шлаков.

На обеднение поступал шлак состава, % : SiO_2 38-45; CaO 18-25; Al_2O_3 5-7; Fe 7-10; Pb 1,5-4,0; Zn 0,6-1,8. Содержание меди в шлаке составляло 5-8% при плавке концентратов на черновую медь и 3-5% при плавке на белый матт. Обеднение проводили при 1350-1400 ^oC в электропечи мощностью 1200 кВ·А с площадью пода 3,2 $м^2$. В качестве добавок использовали кокс (3,5-6% от массы шлака) и пиритный концентрат (10-25% от массы шлака). Наиболее интенсивно обеднение шлака протекало при вдувании пиритного концентрата сжатым воздухом в ванну печи через погруженную в шлак стальную трубу.

При повышенных расходах восстановителя и сульфидизатора достигалось обеднение шлака по меди до 0,1% и ниже, по свинцу до 0,1% и ниже, по цинку до 0,1-0,3%. Выход обедненного шлака составлял 88-92%, штейна 10-20% и возгонов 2-4 % от массы перерабатываемого шлака.

Контрольные вопросы:

1. Перечислите и дайте определения Физико-химическим свойствам шлаков медного производства.
2. Перечислите способы переработки шлаков медного производства и их сущность.

3 Электротермическое обеднение конвертерных шлаков.

4 Электротермическое обеднение шлаков автогенной плавки.

Список использованной литературы:

1 Равич Б.М. Окладников В.П. и др. Комплексная использования сырья и отходов. М: Химия. 1988.

2 Романенко А.Г. Металлургические шлаки / А. Г. Романенко. - М. : Металлургия, 1977. - 192 с.

3 Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. – Челябинск.: Металлургия, 1985.

4 Кунаев А.М., Кожахметов С.М., Ванюков А.В. и др. Основы комплексного использования сырья в цветной металлургии. – Алма-Ата: Наука, 1982.

5 www. metally.kz

Лекция 4. Комплексная переработка забалансовых медных руд.

1 Характеристика забалансовых, отработанных руд, вскрышных пород и отходов, содержащих медь.

2 Теоретические основы выщелачивания полиметаллических руд, содержащих минералы меди.

3 Интенсификация процессов выщелачивания медных руд.

В связи с постоянно растущей потребностью промышленности в цветных металлах, отработкой богатых месторождений, удорожанием добычи и переработки рудного сырья вследствие углубления карьеров и шахт, снижением содержания металлов в рудах во всех странах ведутся научно-исследовательские и опытные работы по изысканию дополнительных сырьевых источников и более дешевых методов производства металлов.

Одним из крупных сырьевых источников являются забалансовые и потерянные руды на отработанных и разрабатываемых месторождениях, вскрышные породы и отходы (хвосты) обогатительных фабрик. Кроме того, имеется много относительно маломощных месторождений цветных металлов со сложной горно-геологической характеристикой, разработка которых традиционными системами горных работ не укладывается в нормы рентабельности.

Ясно, что использовать эти сырьевые источники для производства металлов обычными способами не удается ввиду больших капитальных и эксплуатационных затрат. Вместе с тем рациональная переработка этого вида сырья новыми, более эффективными методами позволила бы уменьшить дефицит цветных металлов в народном хозяйстве и повысить комплексность использования минеральных ресурсов − невосполнимых природных богатств страны. Для переработки указанных видов низкокачественного сырья применяют подземное, кучное и чановое выщелачивание. В последние десятилетия эти три вида технологических процессов интенсифицируют за счет применения микробиологического окисления сульфидных минералов.

В любом из этих способов первой технологической

операцией является перевод металлов в раствор, т.е. собственно операция выщелачивания, которая осуществляется или непосредственным вымыванием металлов растворителем (в основном из окисленных руд), или путем предварительного окисления минералов, совмещенного по месту и времени с их растворением (для сульфидных руд). Затем раствор освобождается от взвеси в отстойнике и поступает в отделение, где из него методами цементации, электролиза или экстракции извлекается металл. Далее раствор после соответствующей корректировки химического состава направляется в оборот для использования при выщелачивании или сбрасывается в отвал.

Все три способа выщелачивания базируются на одних и тех же реакциях взаимодействия рудных минералов с растворителем. Поэтому целесообразно рассмотреть элементы теории на примере гидрометаллургического извлечения меди из окисленных и сульфидных руд.

За небольшим исключением окисленные медные минералы хорошо растворяются в серной кислоте. Наиболее легко растворим тенорит CuO:

$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O.$$

Как видно из реакции, растворение протекает без участия кислорода. В отличие от оксида меди (II) CuO оксид меди (I) или куприт Cu_2O растворяется в слабой серной кислоте с выделением металлической меди, для окисления и перевода которой в раствор требуется присутствие кислорода:

$$Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow Cu_2SO_4 + H_2O$$
$$Cu_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu$$
$$Cu + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$
$$Cu_2O + 2H_2SO_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O.$$

Оксид меди (II) хорошо растворяется и в подкисленных растворах сульфата железа (III), так как выделяющаяся на промежуточной стадии металлическая медь окисляется трехвалентным железом, как это видно из реакций

$Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow Cu_2SO_4 + H_2O$

$Cu_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu$

$Cu + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 2FeSO_4$

$Cu_2O + H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O.$

Основные карбонаты меди - малахит и азурит - также легко растворяются в разбавленной серной кислоте:

$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + CO_2 + 3H_2O;$

$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CuSO_4 + 2CO_2 + 4H_2O.$

Пирит FeS_2 окисляется в слабокислой среде кислородом воздуха по реакции

$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4.$

Сульфат железа (II) в свою очередь при наличии кислорода превращается в сульфат железа (III) по реакции

$2FeSO_4 + 0{,}5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$

Сульфат железа (III) реагирует с пиритом по реакции $FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3FeSO_4 + 2S$ с образованием элементарной серы, из которой при наличии соответствующих условий (о них будет сказано ниже) получается серная кислота: $2S + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 2H_2SO_4$.

Итоговая реакция окисления пирита имеет следующий вид:

$3FeS_2 + 10{,}5O_2 + 3H_2O = 3FeSO_4 + 3H_2SO_4.$

Из приведенных реакций следует, что третья часть пирита может окисляться трехвалентным железом и из одной молекулы пирита получается одна молекула свободной серной кислоты, что имеет большое значение для снижения расхода этого растворителя.

Окисление и растворение халькопирита в кислой среде описывается следующими реакциями:

$4CuFeS_2 + 16O_2 \rightarrow 4CuSO_4 + 4FeSO_4$

$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$

$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S$

$2S + 2H_2O + 3O_3 \rightarrow 2H_2SO_4$

$5CuFeS_2 + 20O_2 \rightarrow 5CuSO_4 + 5FeSO_4$.

В процессе окисления халькопирита кислородом воздуха образуются и расходуются сульфат железа (III) и серная кислота. При благоприятных условиях взаимодействия этого минерала с разбавленной серной кислотой и кислородом воздуха только одна пятая часть халькопирита окисляется сульфатом железа (III). Избытка серной кислоты при окислении халькопирита не образуется, что необходимо иметь в виду при расчете количества расходуемой на выщелачивание кислоты.

Скорость окисления халькозина Cu_2S кислородом воздуха в сернокислой среде и при низкой температуре чрезвычайно мала. Процесс протекает по реакциям

$4Cu_2S + 9O_2 \rightarrow 4CuSO_4 + 2Cu_2O$

$2Cu_2O + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Cu_2SO_4 + 2H_2O$

$2Cu_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + 2Cu$

$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$

$4Cu_2S + 10O_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow 8CuSO_4 + 4H_2O$.

При этом на каждую молекулу халькозина расходуется одна молекула серной кислоты.

Если в медных рудах присутствуют сульфиды железа

(пирит) и образуется соответственно сульфат железа (III), то халькозин легче окисляется этим окислителем в две стадии по реакциям

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + CuS + 2FeSO_4$$
$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 2FeSO_4 + S$$
$$S + H_2O + 1{,}5O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 + 1{,}5O_2 + H_2O \rightarrow 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + H_2SO_4.$$

Ковеллин CuS, так же как и халькозин, очень медленно окисляется кислородом воздуха по реакциям

$$2CuS + 2{,}5O_2 \rightarrow CuSO_4 + CuO + S$$
$$CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$
$$S + H_2O + 1{,}5O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

$$2CuS + 4O_2 \rightarrow 2CuSO_4.$$

В кислом растворе сульфата оксида железа (III) ковеллин хорошо растворяется. Аналогично второй стадии окисления халькозина запишем

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 2FeSO_4 + S$$
$$S + H_2O + 1{,}5O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 + 1{,}5O_2 + H_2O \rightarrow CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2SO_4.$$

При этом на каждую молекулу ковеллина расходуется одна молекула сульфата железа (III) или соответственно две молекулы пирита. Одновременно образуется одна молекула свободной серной кислоты.

Для промышленных масштабов производства меди методом выщелачивания серная кислота может служить растворителем в основном для окисленных (да и то не для всех) минералов меди. Для перевода в раствор сульфидных соединений

требуются растворители с большой окислительной способностью, к которым относится сульфат железа (III).

Источникам образования сульфата железа (III) являются пирит и железосодержащие медные минералы, при окислении которых в кислой среде кислородом воздуха вначале получается сульфат железа (II), а затем сульфат железа (III). Однако обе реакции в кислой среде протекают чрезвычайно медленно.

Двухвалентное железо с большей скоростью может окисляться кислородом воздуха при значениях pH>3, но при этом происходит гидролиз трехвалентного железа с образованием основного сульфата по реакции

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)\cdot SO_4 + H_2SO_4.$$

Как известно, этой распространенной реакцией пользуются в гидрометаллургическом производстве цветных металлов для очистки растворов от железа.

Учитывая неблагоприятные условия окисления сульфата железа (II) и возможность осаждения трехвалентного железа в виде основного сульфата в условиях подземного и кучного выщелачивания, в ряде случаев для интенсификации растворения сульфидов меди сернокислую окись железа добавляют к циркулирующим растворам извне.

Это приходится делать еще и потому, что при извлечении меди из растворов способом цементации сульфат железа (III) восстанавливается металлическим железом по реакции $Fe(SO_4)_3 + Fe \rightarrow 3FeSO_4$. Чтобы избежать большого расхода скрапа, растворы, направляемые на цементацию, иногда пропускают через пиритные или пирротиновые фильтры для предварительного восстановления трехвалентного железа по реакции

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeS_2 + 4H_2O + 6O_2 \rightarrow 6FeSO_4 + 4H_2SO_4.$$

При этом также необходимо последующее пополнение орошающих растворов сульфатом железа (III).

В настоящее время большая роль бактерий в процессе окисления сульфидных минералов получила всеобщее признание, и в ряде зарубежных стран микроорганизмы эффективно

используют для промышленного производства меди подземным и кучным выщелачиванием.

При более детальном изучении процесса выщелачивания выяснилось, что микроорганизмы имеются на многих месторождениях сульфидных руд и активно «работают» независимо от участия человека. Однако их деятельность при этом проходит не в оптимальных условиях и поэтому недостаточно эффективно.

Так, на Кальмакырском карьере в результате детального изучения рудного тела было установлено наличие тионовых бактерий. Указанные микроорганизмы обнаружены как в дренирующих рудничных водах у стен и днища карьера, так и в мелкодробленой руде и породе, взятой из различных участков карьера.

Подобные бактерии были найдены в различных количествах в рудничных водах и по всей глубине рудного тела месторождения «Левиха» Дегтярского рудника. Штаммы бактерий были выделены на Коунрадском месторождении медных руд. Особый вид бактерий был обнаружен на Хайдарканском и Кадамджайском сурьмяных месторождениях.

В результате исследовательских и опытных работ было установлено, что бактерии Thiobacillus ferrooxidans и Thiobacillus thiooxidans играют различную роль в процессе окисления сульфидов цветных металлов. Наиболее активны бактерии Th. ferrooxidarls.

Следует отметить, что окисление сульфидов цветных металлов происходит одновременно как при помощи химических реакций, так и посредством микроорганизмов. Поэтому четкого разделения этого процесса при выщелачивании руд на химические и биологические реакции осуществить невозможно, учитывая весьма сложный характер микробиологических превращений в процессе взаимодействия бактерий с сульфидами.

Например, реакции в процессе бактериального выщелачивания пирита протекают следующим образом:

$FeS_2 + 3{,}5O_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$
(химическое взаимодействие с участием Th. ferrooxidans);
$2FeSO_4 + 0{,}5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$
(с участием Th. ferrooxidans);

$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3FeSO_4 + 2S$
(химическое взаимодействие);
$S + H_2O + 1{,}5O_2 \rightarrow H_2SO_4$
(с участием Th. thiooxidans и Th. ferrooxidans).

В присутствии пирита равновесие между Fe^{2+} и Fe^{3+} устанавливается при содержании в растворе около 65% Fe^{3+}, т.е. скорость бактериальной регенерации Fe^{3+} несколько выше скорости его восстановления при взаимодействии с пиритом.

Аналогично можно представить и реакции окисления сульфидов меди, например халькопирита:

$CuFeS_2 + 4O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4$
(химическое взаимодействие с участием Th. ferrooxidans);
$2FeSO_4 + 0{,}5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$
(с участием Th. ferrooxidans);
$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S$
(химическое взаимодействие);
$S + H_2O + 1{,}5O_2 \rightarrow H_2SO_4$
(с участием Th. thiooxidans и Th. ferrooxidans).

Выщелачивание халькозина и ковеллина с участием бактерий протекает по следующим схемам:

$4Cu_2S + 9O_2 = 4CuSO_4 + 2Cu_2O$
(химическое взаимодействие с участием Th. ferrooxidans);
$Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O$
(химическое взаимодействие);
$Cu + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 = CuSO_4 + H_2O$
(химическое взаимодействие);
$CuS + 2O_2 = CuSO_4$
(химическое взаимодействие с участием Th. ferrooxidans).

Как показано ранее, при наличии в растворах сульфата Fe (III) окисление Cu_2S идет в две стадии по химическим реакциям

$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 = CuS + CuSO_4 + 2FeSO_4$;
$CuS + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4 + S$.

Нужно, однако, подчеркнуть, что для промышленного использования микроорганизмов в качестве интенсифицирующего средства для выщелачивания сульфидных руд требуются особые условия, отсутствие которых во многих случаях приводит к отрицательным результатам и даже к гибели бактерий. Поэтому необходимо знать и строго соблюдать специфические условия жизнедеятельности микроорганизмов и в особенности кислотность среды, температуру и солевой состав растворов, насыщенность кислородом воздуха, присутствие поверхностно-активных веществ и др.

В частности, для развития Th. ferrooxidans в присутствии ионов железа необходима определенная кислотность среды, не выходящая за пределы pH = 1,7÷3,5. По данным работы при pH = 0,3 неадаптированные к кислоте клетки погибают, а при pH > 6 становятся неактивными. Последнее легко объяснимо, если вспомнить, что гидролиз сульфата железа (II) также начинается при pH > 6 и образующаяся гидроксид препятствует контакту клетки со средой. При pH > 7 эти микроорганизмы вообще лишаются источника энергии для своей жизнедеятельности − сульфата железа (II).

Из данных многочисленных исследований известно, что одним из важных условий интенсификации бактериальных окислительных процессов является снабжение среды обитания бактерий достаточным количеством кислорода. Это же условие необходимо и для чисто химических процессов окисления сульфидов и сульфата двухвалентного железа. Количество воздуха, необходимое для аэрации растворов, определяется в каждом конкретном случае опытным путем. Было установлено, что 9-11 мг/л растворенного кислорода в рудничных водах достаточно для почти полного окисления сульфата железа (II) при 18-20 ^{o}C за 5-8 сут. Однако чрезмерная аэрация растворов также неблагоприятно действует на бактерии.

Как и все гетерогенные химические реакции процесса выщелачивания, бактериальное окисление зависит от ряда других факторов, имеющих немаловажное значение для показателей процесса: минералогического состава руды и вмещающих пород, размера кусков и тонкости помола руды, отношения жидкого к твердому, интенсивности перемешивания пульпы и т.п. Указанные факторы необходимо учитывать прежде всего в

исследовательских и опытных работах, чтобы не допускать ошибок при промышленном бактериальном выщелачивании.

В настоящее время в окислении сульфидных руд принимают участие тионовые бактерии: Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidans, Thiobacillus «Y»; предполагается также участие бактерий Thiobacillus denitrificans. Эти бактерии проявляют свою деятельность в различных водных средах, приспособившись к местным условиям. Активность той или иной группы бактерий в значительной мере зависит от типа руды и характера вмещающих пород.

Таким образом, из рассмотренных основ теории выщелачивания медных руд можно сделать следующие выводы:

1. Выщелачивание большинства окисленных медных минералов может осуществляться разбавленной серной кислотой.

2. Для выщелачивания сульфидных медных руд требуется предварительное окисление их кислородом воздуха, сульфатом железа (II) или микроорганизмами;

3. В отсутствие сульфата железа (III) окисление сульфидов меди кислородом воздуха протекает чрезвычайно медленно, если в процессе окисления не участвуют бактерии.

4. Окисление вторичных сульфидов меди значительно ускоряется под воздействием сульфата железа (III), который необходимо добавлять в растворы извне. В отношении халькопирита сульфат железа (III) является слабым окислителем.

5. На месторождениях медных сульфидных руд обычно присутствуют микроорганизмы, ускоряющие процессы окисления сульфидов и сульфата железа (II), но их деятельность не всегда протекает в оптимальных условиях и потому не дает должного эффекта.

6. Основными микроорганизмами, принимающими активное участие в окислении сульфидных руд в кислой среде, являются Th. ferrooxidans. Эти бактерии взаимодействуют как непосредственно с сульфидами меди (халькопирит, халькозин, ковеллин), так и с сульфатом железа (II).

7. Окисление элементарной серы, образующейся на промежуточных стадиях окисления сульфидов меди, протекает с участием микроорганизмов.

8. Для эффективного применения бактерий Th. ferrooxidans в процессе выщелачивания сульфидных медных руд необходимо

наличие в рудах, кроме сульфидов цветных металлов, пирита или других сульфидов железа, а также необходимого количества двухвалентного железа в растворах, оптимальная кислотность среды (pH = 1,7÷3,5), температура 28-35 °С, определенная концентрация кислорода в растворах, наличие углекислоты, азота, фосфора и минеральных солей, а также незначительное содержание в растворах ионов цветных металлов, вредных для бактерий.

Контрольные вопросы:

1 Характеристика забалансовых, отработанных руд, вскрышных пород.

2 Характеристика отходов, содержащих медь.

3 Теоретические основы выщелачивания полиметаллических руд, содержащих минералы меди.

4 Основы интенсификации процессов выщелачивания медных руд.

Список использованной литературы:

1 Кунаев А.М., Кожахметов С.М., Ванюков А.В. и др. Основы комплексного использования сырья в цветной металлургии. – Алма-Ата: Наука, 1982.

2 Романенко А.Г. Металлургические шлаки / А. Г. Романенко. - М. : Металлургия, 1977. - 192 с.

3 Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. – Челябинск.: Металлургия, 1985.

4 Равич Б.М. Окладников В.П. и др. Комплексная использования сырья и отходов. М: Химия. 1988.

5 metallprom.ru

Лекция 5. Переработка медных руд методами кучного, подземного выщелачивания.

1. Кучное выщелачивание медных руд.

2. Подземное выщелачивание медных руд.

3 Кучного выщелачивания забалансовых руд

Технология подземного, кучного выщелачивания должна

как можно полнее соответствовать минералогическому составу и физико-механическим свойствам перерабатываемой руды.

Например, карбонатные руды не пригодны для сернокислотного выщелачивания ввиду чрезмерно большого непроизводительного расхода серной кислоты на взаимодействие с породообразующими минералами. По этой же причине добыча меди выщелачиванием значительно удорожается, когда в руде присутствуют силикаты, алюмосиликаты и другие минералы, способствующие потреблению серной кислоты. Медные окисленные и бедные вкрапленные руды с низким содержанием сульфидов, а также вторичные сульфиды меди (CuS, Cu_2S) требуют для своего выщелачивания значительного расхода серной кислоты. Наиболее пригодны для химического и бактериального выщелачивания медно-колчеданные руды, переработка которых в отдельных случаях практически не требует добавления в процесс серной кислоты.

Одним из важных факторов организации экономически целесообразного выщелачивания медных руд является крупность руды. В принципе, чем мельче руда, тем больше поверхность ее контакта с растворителем и тем выше скорость растворения медных минералов.

Особо тщательная подготовка руды по крупности необходима для выщелачивания в кучах, а также для перколяционного и агитационного выщелачивания. Это и понятно, так как при этом перерабатываются не потерянные или забалансовые руды, а сырье, имеющее определенную стоимость, поэтому с целью обеспечения рентабельности процесса необходимо создать условия для получения более высоких технико-экономических показателей.

Для ускорения выщелачивания медных минералов (кроме агитационного) немаловажное значение имеет гидравлическая проницаемость слоя руды. Объясняется это необходимостью своевременного удаления продуктов реакции из зоны взаимодействия минералов с растворителем. Исходя из этого, мало пригодны к подземному выщелачиванию и выщелачиванию в отвалах руды и породы, образующие при рыхлении или в процессе контакта с раствором большое количество шлама, забивающего поры и препятствующего прохождению растворителя в слой руды.

Для получения высоких технико-экономических показателей процесса необходим также правильный выбор активной кислотности растворов, т.е. содержания в них свободной серной кислоты. При переработке окисленных руд, когда действие бактерий практически исключается, кислотность орошающих растворов устанавливается, исходя из требуемой скорости выщелачивания и необходимости селективного растворения медных минералов. При перколяционном выщелачивании содержание серной кислоты в растворах может достигать 50 г/л.

Более строго кислотный режим должен выдерживаться при выщелачивании сульфидных исмешанных руд, так как при этом в большинстве случаев химическое растворение медных минералов сочетается с их бактериальным окислением, а бактерии требуют определенных условий для своей жизнедеятельности.

В процессе выщелачивания изменяются количество и состав растворов. Часть растворов теряется и испаряется, содержание кислоты и оксидного железа уменьшается или увеличивается в зависимости от минералогического характера обрабатываемой руды. С целью поддержания на постоянном уровне объема и состава растворов их регенерируют перед подачей на орошение. Регенерация заключается в добавлении свежей воды для компенсации потерь растворителя, подкисления растворов до нужного значения pH и проведения химического и бактериального окисления двухвалентного железа для повышения концентрации окислителя $Fe_2(SO_4)_3$ либо для осаждения избыточного количества железа за счет гидролиза.

Для ускорения окисления двухвалентного железа в любом случае требуется аэрация растворов воздухом, которую проводят различными методами. На одних рудниках устраивают большие мелкие прудки с продолжительным пребыванием в них растворов, достаточным для окисления железа за счет диффузии кислорода воздуха, на других применяют разбрызгивание при орошении отвалов и куч, что также способствует контакту растворов с кислородом воздуха. Для ускорения бактериального окисления практикуют затравки и добавки в раствор солей азота и фосфора.

Основные критерии успешного проведения выщелачивания меди из сульфидных и смешанных руд:

а) руда должна содержать минералы, которые достаточно легко растворяются или окисляются Th. ferrooxidans и сернокислым трехвалентным железом. При наличии в рудах упорных к окислению минералов процесс значительно замедляется;

б) вмещающие породы должны обладать невысокой кислотопоглощающей способностью и содержать достаточное количество пирита, благодаря которому при окислении образуются серная кислота и сульфат трехвалентного железа;

в) степень декриптации руды должна быть умеренной во избежание значительного ошламливания растворов и снижения скорости просачивания их через отвал;

г) размещение площадок отвалов и участков выщелачивания должно обеспечивать минимум потерь растворов и затрат на их перекачивание;

д) режимы выщелачивания и регенерации должны предусматривать цикличность орошения и регулирование состава выщелачивающих растворов;

е) содержание сульфата трехвалентного железа не должно быть выше определенного предела, так как при недостатке свободной серной кислоты он гидролизует и забивает поры и каналы в слое руды. Кроме того, высокое содержание трехвалентного железа удорожает процесс цементации, увеличивая расход железного скрапа.

Как естественный процесс, подземное выщелачивание медных руд известно с давних пор и наблюдается на большинстве колчеданных месторождений. В результате циркуляции рудничных вод через трещины в руде и породе происходят окисление и растворение пирита и сульфидов меди по описанным выше реакциям. Особенно интенсивно выщелачивание протекает в период подземных пожаров.

Экономическая целесообразность разработки месторождений подземным выщелачиванием определяется прежде всего характером руд и вмещающих пород, горно-геологическим строением рудного тела, физическими свойствами руды и пород, пространственным расположением полезных компонентов, запасами, содержанием и ценностью металла в рудах, затратами на горно-капитальные и горно-подготовительные работы. Эффективность добычи металлов этим

способом в основном зависит от качества подготовки рудного тела, состава и количества растворов и, в конечном счете, от полноты и степени извлечения металла в единицу времени.

Главным фактором, обеспечивающим успешное проведение процесса выщелачивания, при всех прочих равных условиях является надежный и равномерный контакт растворителя с обрабатываемой рудой. Это достигается дроблением руды на месте залегания, устройством рациональной системы орошения и сбора продуктивных растворов. Обычно для дробления рудного массива производят взрыв.

При проектировании системы орошения и сбора медьсодержащих растворов принимают во внимание минералогический состав, мощность, форму и глубину залегания рудного тела, а также тип и характер налегающих пород.

В зависимости от строения рудного тела и глубины его залегания для орошения дробленой руды применяют канавы, прудки, разбрызгиватели и систему скважин, пробуренных с поверхности или из пройденных над рудным телом горных выработок. При наличии рыхлого, хорошо проницаемого слоя руды и естественной гидроизоляции обрабатываемого участка для орошения используют так называемый метод затопления: исходный раствор подают в глубь слоя, а медьсодержащий выводят с верхних горизонтов.

Наиболее распространенным способом гидрометаллургического извлечения меди из вскрышных пород, забалансовых и труднообогатимых окисленных руд за рубежом является кучное выщелачивание.

В общее понятие «кучное выщелачивание» входит гидрометаллургическое извлечение меди как на специально, сооруженных кучах, так и на отвалах, образовавшихся в результате складирования вскрышных пород и забалансовых руд при разработке месторождений открытым способом. В принципе технология выщелачивания меди из отвалов и куч одинакова. В том и другом случае на поверхность кучи и отвала, образованных горной масой и рудой, или внутрь их подается раствор, содержащий серную кислоту, сульфат железа (III) и зачастую микроорганизмы. Раствор распределяется равномерно по поверхности и массе отвала посредством бассейнов, дренажных канав, сети перфорированных труб или разбрызгиванием.

Последний метод сопровождается большими потерями раствора за счет его испарения. Выходящий из-под кучи или отвала обогащенный медью раствор собирается по канавам или трубам и направляется на цементационную установку. После извлечения меди раствор вновь дают на орошение.

Однако в экономическом плане есть существенное различие в организации выщелачивания меди в отвалах и в кучах.

Объяснить это можно простейшим анализом организации производства меди в отвалах и кучах. Сырьевой базой для выщелачивания меди в отвалах служат в основном вскрышные породы, т.е. отвальные материалы, не имеющие балансовой стоимости. Реже выщелачиванию подвергаются бедные забалансовые руды. Содержание меди в отвалах низкое, в пределах 0,1-0,3%, и представлено главным образом вторичными и первичными сульфидными минералами. На кучное выщелачивание направляют преимущественно окисленные, довольно богатые руды с содержанием меди 0,3-2,0%, имеющие определенную балансовую стоимость.

В большинстве случаев вскрышные породы отгружают из карьеров на естественные площадки с водопроницаемым слоем. Только в некоторых случаях подготавливают основание под отвалы для предотвращения утечки растворов. При кучном выщелачивании руды, как правило, складируют на специально подготовленные площадки с надежной гидроизоляцией. Для формирования кучи за рубежом осуществляют одно- или двустадиальное дробление руды до оптимального размера куска. При этом после первой стадии производят обесшламливание руды с целью обеспечения хорошей проницаемости кучи для выщелачивающих растворов.

Кучное выщелачивание организуют, как правило, на специально подготовленных площадках. В одних случаях это бетонированная после удаления растительного слоя поверхность, покрытая слоем гудрона. В других − очищенную от растительности площадку покрывают слоем песка, затем укладывают слой полиэтилена и снова засыпают песком. На подготовленной таким образом площадке располагают асбоцементные трубы в деревянной облицовке с отверстиями на расстоянии 4-5 м одно от другого с таким расчетом, чтобы концы труб выходили за пределы основания кучи в направлении к

сборнику (бассейну) растворов.

Выщелачивание осуществляется путем орошения поверхности кучи кислыми растворами, однако концентрация кислоты в ряде случаев значительно выше, чем при выщелачивании из отвалов, и достигает иногда 50 г/л H_2SO_4. Последнее объясняется наличием в кучах в основном окисленных минералов меди, требующих более высокого расхода серной кислоты. Выщелачивание в кучах получило распространение в США (Блюберд, Тирон, Пэйдж), а также в Австралии (Рам Джангл). Южной Родезии (Мангула) и в других странах.

В качестве примера успешного практического осуществления выщелачивания меди в кучах можно привести рудник Мангула в Южной Родезии. Руда, представленная в основном окисленными минералами меди (хризоколла, малахит, азурит) а также халькозином, предварительно дважды дробится (на первой стадии до 125 мм) и обесшламливается. В кучи закладывается руда крупностью около 16 мм со средним содержанием меди 1,18-1,25%. Высота куч 6 м. Основание кучи имеет поперечный уклон 4% в обе стороны от продольной оси и продольный уклон 0 5% Куча оборудована бетонными дренажерами.

Выщелачивание руды осуществляют в течение 50 дней растворами серной кислоты (15 г/л) и сульфата железа (III) (6-8 г/л) путем орошения поверхности кучи разбрызгиванием через полихлорвиниловые трубы. Сульфат железа (III) получают в результате естественного окисления сульфата железа (II) в прудках кислородом воздуха в присутствии бактерий. Орошение кучи производят в две стадии. На первой стадии раствор в течение 5 дней направляют на выщелачивание свежей руды; после обогащения медью его отдельно обрабатывают железным скрапом. На второй стадии раствор после выщелачивания подкисляют серной кислотой и направляют на циркуляцию. В результате поступающий на цементацию раствор обогащается медью до 10 г/л. Цементация осуществляется в бетонных желобах также в две стадии. На первой стадии содержание меди снижается до 1 г/л, а на второй − обедняется до 0,1 г/л.

В связи с высоким содержанием железа в растворах после цементации (до 30 г/л) часть оборотных растворов выводится из циркуляции, обезмеживается на второй стадии цементации и

направляется на выпарную установку. На переработку поступает 200 т руды в час . Выщелаченную руду удаляют из кучи и используют для закладки подземных горных выработок. Характерно, что для обеспечения участка кучного выщелачивания меди серной кислотой специально для этой цели построен сернокислотный цех, работающий на элементарной сере, извлекаемой в этой стране из нефти.

На Коунрадском руднике в настоящее время действует опытно-промышленная установка кучного выщелачивания забалансовых руд. Отвал состоит из медной окисленной руды следующего состава, %: Fe 1,46; S 0,17; SiO_2 76,32; Al_2O_3 11.86; CaO 0,17; MgO 0,13; Zn 0,002 и Pb 0,001. Медные минералы представлены на 76% оксидами, на 13% вторичными сульфидами, на 10,6% первичными сульфидами и 0,4% составляют сульфаты. Максимальный размер кусков руды в отвале составляет 0,6-1 м, уклон отвала равен 1.

Для сбора растворов, вытекающих из-под отвала, с обеих сторон его пройдены дренажные канавы глубиной 1-1,5 м. На поверхности отвала имеются 12 оросительных прудков глубиной от 0,5 до 0,7 м, площадью по 250-270 $м^2$.

Орошающие растворы приготавливают и подкисляют серной кислотой в камере смешивания с помощью перекачивающего насоса, подающего часть растворов на рециркуляцию. Приготовленные растворы поступают по полиэтиленовым трубопроводам на поверхность отвала и распределяются по прудкам. Вытекающие из-под отвала медьсодержащие растворы собирают у кольцевой дамбы, после чего их направляют на цементацию обезлуженным железным скрапом в барабанный цементатор. После отстаивания цементной меди в сгустителе сгущенный продукт подвергают естественной сушке на асфальтированной площадке.

Выщелачивание ведут при содержании H_2SO_4 в орошающих растворах 5 г/л, плотности орошения 40 л/т и паузе в орошении 4 сут. Полученные растворы содержат до 2,5 г/л Cu.

Результаты замачивания отвала водой и выщелачивания руды свидетельствуют об отсутствии заметных потерь меди с растворами через грунт, что создает предпосылки для организации промышленного выщелачивания забалансовых руд без перевалки их на специально подготовленные основания.

Контрольные вопросы:

1. Основы и принципы кучного выщелачивания медных руд.

2. Основы и принципы подземного выщелачивание медных руд.

3 Основы и принципы кучного выщелачивания забалансовых руд

Список использованной литературы:

1 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

2 Б.М.Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988, 288 с.

3.Э.А.Туркебаев, Г.Х.Садыков Комплексное использование сырья и отходов промышленности.- Алма-ата: Казахстан, 1988, 140 с.

4 И.П. Наркевич, В.В Печковский. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. -М., Химия, 1984, - 324 стр.

5 Ужженов, Б.С. Техногенные минеральные образования предприятий горнопромышленного производства, возможности их использования и геолого-экономическая характеристика (техногенные месторождения полезных ископаемых) / Б. С. Ужженов, С. К. Каюпов. - Алматы : РГП "ИАЦ ГМР РК ", 2005. - 103 с.

Лекция 6. Комплексная переработка пылей свинцового производства с использованием электротермической плавки.

1 Характеристика пылей и возгонов свинцового производства.

2 Теоретические основы электротермической плавки свинцовых пылей.

3 Условия протекания содо-восстановительной и электротермической плавки, продукты плавки.

На металлургических заводах в процессе обжига, агломерации, плавки сульфидного сырья, при конвертировании медных и медно-свинцовых штейнов, а также при переработке окисленного свинцово-цинкового сырья, цинксодержащих и оловосодержащих шлаков получается значительное количество разнообразных по составу сухих пылей и возгонов.

Грубые пыли (с размером частиц несколько десятков микрон) образуются в основном за счет механического уноса перерабатываемых материалов, они близки по своему составу к исходному сырью и возвращаются в начало процесса. Тонкие пыли (порядка нескольких микрон и менее) образуются главным образом за счет конденсации паров металлов или их соединений и значительно обогащены некоторыми цветными и редкими металлами.

Основную часть тонких пылей составляют летучие металлы − свинец и цинк.

Кроме того, в них концентрируются такие ценные компоненты, как кадмий, индий, таллий, селен, теллур. В пыли переходят также мышьяк, хлор и фтор, значительно осложняющие их дальнейшую переработку.

Степень перехода в пыли и концентрация в них цветных и редких металлов определяются содержанием их в сырье, технологическим режимом металлургических процессов, свойствами образующихся при этом химических соединений и конструкцией систем пылеулавливания. За счет возгонки компонентов и относительно небольшого выхода тонких пылей содержание в них редких и некоторых цветных металлов даже при неполном их извлечении в десятки раз больше, чем в концентратах, и в 100-200 раз больше, чем в руде.

Извлечение ценных компонентов в пыли на отдельных переделах различно. Так, таллий в свинцовом производстве переходит преимущественно в пыли агломерации, кадмий − в основном в пыли шахтной плавки и частично в пыли агломерации, селен почти равномерно распределяется между пылями агломерации, шахтной плавки и конвертирования полиметаллического штейна. При обжиге цинкового концентрата

в шламы сернокислотного производства переходит большая часть селена и ртуть. В медном производстве при обжиге и плавке концентратов в пыли извлекается основное количество рения и висмута, при конвертировании штейна − значительная часть цинка, свинца, кадмия, висмута, индия, таллия, германия, рения. Суммарно в пыли всех переделов переходит от 60 до 90% кадмия и таллия, более 80% селена, ртути и рения, значительная часть цинка, свинца, индия.

Грубые пыли улавливаются в пылевых камерах, циклонах и сухих электрофильтрах. Наиболее тонкие пыли этими устройствами не улавливаются и в ряде случаев выбрасываются вместе в газами в атмосферу, что является в настоящее время совершенно недопустимым. Улавливание очень тонких пылей осуществляется главным образом в устройствах для мокрой очистки газов − скрубберах, пенных аппаратах и мокрых электрофильтрах − в виде пульпы, после сгущения которой получаются шламы, содержащие ряд ценных компонентов.

Пыли свинцовых и медных заводов содержат значительные количества свинца, цинка, а также кадмий, редкие металлы, мышьяк, хлор и фтор. Содержание последних трех компонентов зависит от содержания их в сырье, флюсах и топливе и может изменяться для мышьяка от 1,5 до 20, для хлора от 0,5 до 6,0 и для фтора от 0,1 до 0,3%. Наиболее богаты мышьяком пыли от конвертирования полиметаллических штейнов, а хлором и фтором − агломерационные пыли. В некоторых видах пылей, например в пылях шахтной и отражательной медных плавок, содержится повышенное количество балластных примесей: 2-20% Fe и 10-23% SiO_2.

Вещественный состав пылей также является очень сложным, основная часть металлов представлена в них в виде оксидов, сульфидов, сульфатов, арсенатов, хлоридов, селенидов и других соединений.

В связи с высоким содержанием свинца пыли свинцового производства в большинстве случаев возвращают на агломерацию. В некоторых случаях часть их обжигают и перерабатывают гидрометаллургическим способом в основном для извлечения кадмия. Многократный оборот пылей в производственном цикле приводит, с одной стороны, к накоплению в них цветных и редких металлов, с другой − при

каждом цикле оборота возникают новые дополнительные потери металлов (механические, со шлаками, с газами за, счет неполного улавливания легколетучих соединений).

Оборот пылей приводит не только к потере редких и цветных металлов, но и существенно осложняет технологию извлечения основных компонентов, снижает ее показатели. Так, переработка пылей совместно со свинцовыми концентратами приводит к снижению производительности агломашин, а циркуляция содержащегося в них мышьяка увеличивает потери свинца со шпаком, повышает выход шпейзы и потери с ней благородных металлов, приводит к повышенному настылеобразованию в плавильных агрегатах, вызывает значительные трудности при рафинировании свинца и, в конечном итоге, снижает его извлечение в металл. Циркуляция свинца, мышьяка и висмута в производстве меди снижает сортность черновой меди, затрудняет электролиз и получение кондиционного медного купороса.

Таким образом, возврат пылей в процесс приводит к нежелательным последствиям. В то же время высокое содержание в пылях мышьяка, хлора и фтора снижает извлечение из них цинка и кадмия, а в некоторых случаях делает практически невозможным извлечение редких металлов. Поэтому технологические схемы переработки пылей должны обеспечивать не только извлечение ценных компонентов, но и вывод из процесса мышьяка, хлора и фтора.

Разнообразие и сложность процессов, связанных с выводом мышьяка, хлора и фтора и извлечением многих компонентов, вызывает необходимость создания на предприятиях специализированных цехов по переработке металлургических пылей и разработки соответствующей их составу технологии, обеспечивающей комплексное использование всех ценных компонентов пылей.

Химический и фазовый анализы пылей отечественных свинцовых заводов показали, что основную часть пыли составляют свинец, цинк и кадмий, причем содержание их различно для различных заводов. Так, из 50-55% свинца, содержащегося в пылях Лениногорского свинцового завода, в оксидной форме находится более 40%, из 25% цинка − более 20%. Таким образом, более 70% составляющих пыли являются

оксидами свинца, цинка и кадмия. Однако в пылях шахтных печей Чимкентского свинцового завода около 70% свинца находится в сульфатной форме. В связи с этим при разработке способа переработки пылей для каждой из них должен быть установлен определенный оптимальный состав шихты.

В процессе плавки пыли в электропечи с сульфатом натрия или сульфатом натрий и содой в восстановительной атмосфере при температурах 1000-1100 °С протекают реакции:

а) восстановление сульфата натрия в жидкой содово-сульфидной ванне до сульфида натрия:

$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO$,

$Na_2SO_4 + 4CO = Na_2S + 4CO_2$;

б) взаимодействие оксидов металлов с сульфидом натрия

$3PbO + Na_2S = 3Pb + Na_2O + SO_2$,

$ZnO + Na_2S = ZnS + Na_2O$;

в) восстановление свинца из его различных соединений в жидко-сульфидной ванне до металла:

$2PbO + C = 2Pb + CO_2$; $2PbO\cdot SiO_2 + C = 2Pb + SiO_2 + CO_2$,

$3PbO + Na_2SO_4 + 2C = 3Pb + Na_2CO_3 + CO_2 + SO_2$,

$3PbS + 2Na_2CO_3 = 3Pb + 2Na_2S + 2CO_2 + SO_2$,

$3PbO + Na_2S = 3Pb + Na_2O + SO_2$,

$Pb_3(AsO_4)_2 + 3C = 3Pb + As_2O_3 + CO + 2CO_2$,

и ряд других. Роль каждой из этих реакций определяется количеством реагентов в шихте и условиями процесса (среда, температура);

г) восстановление соединений кадмия в жидкой ванне при температурах 900-1000 °С и возгонка его в виде металла и сульфида

$2CdO + C = 2Cd\uparrow + CO_2$,

$CdO + Na_2S = CdS\uparrow + Na_2O$;

д) наряду с этим в процессе плавки возможны реакции образования натриево-свинцовых соединений

$xNa_2CO_3 + yPb + C = xNa\cdot yPb + CO_2 + CO$,

и образования силикатов натрия

$xNa_2CO_3 + ySiO_2 = xNa_2O\cdot ySiO_2 + CO_2$,

$xNa_2SO_4 + ySiO_2 = xNa_2O\cdot ySiO_2 + SO_3(SO_2, 1/2O_2)$.

Сульфид натрия с сульфидом цинка и с некоторыми сульфидами мышьяка, селена и других металлов образует комплексные соединения тиосолей (натриевый штейно-

шлаковый расплав) цинка типа: Na_2ZnS_2, Na_6ZnS_4; мышьяка типа: Na_3AsS_3, Na_3AsS_4 и др.

Таким образом, основными продуктами плавки являются металлический свинец, кадмиевые возгоны и расплав тиосолей (натриевый штейно-шлаковый расплав), в котором коллектируются цинк, натрий, мышьяк, селен и другие рассеянные металлы.

Протекание вышеуказанных реакций определяется условиями ведения процесса плавки, температурой плавления жидких натрийсодержащих расплавов в ванне, а также температурой, обеспечивающей высокую скорость протекания реакций взаимодействия соединений свинца, цинка с комплексообразователями и благоприятные условия образования тиосолей.

Так как свинецсодержащие пыли свинцового, медного и цинкового производства являются весьма ценными полупродуктами металлургического производства и источником повышения комплексности использования сырья. В них в значительных количествах содержатся свинец (40-60%), цинк (8-28%), кадмий (0,5-3,5%), сурьма (0,4-2,0%), редкие рассеянные элементы (0,005-0,09%).

Свинец, цинк и кадмий занимают наибольший удельный вес в стоимости пыли (около 90%), свинец − 40-60%, цинк − 10-15%, кадмий − 10-25%.

В связи с этим с целью повышения комплексности использования сырья эти пыли подвергаются дальнейшей переработке. При этом важно обеспечить максимально полное извлечение главных составляющих.

В настоящее время получают развитие электротермические способы переработки пылей свинцового и медного производств. Практический интерес представляют электротермические способы переработки пылей с применением карбонатов и сульфатно-карбонатных смесей солей щелочных металлов (преимущественно натрия, калия). Способы эти включают электроплавку пылей с сульфатом натрия (или смесью сульфата и карбоната натрия или карбонатом натрия) и углеродсодержащим восстановителем.

Электротермические способы переработки пылей, основанные на электроплавке с сульфатом (или со смесью сульфата и

карбоната) натрия в восстановительной среде при температуре на ванне 1050-1150 °С, позволяют извлекать свинец непосредственно в металл, концентрировать кадмий и таллий почти полностью в возгонах и коллектировать цинк, натрий, мышьяк и другие металлы в натриевых штейно-шлаковых расплавах (расплавах тиосолей).

Кадмиевые возгоны, полученные в процессе плавки обожженными за счет организованного подсоса воздуха, перерабатываются непосредственно сернокислотным выщелачиванием с высоким извлечением кадмия в губку и цинка в цинковый купорос.

Расплав тиосолей подвергается водному гидротермическому выщелачиванию с извлечением цинка в сульфидный концентрат до 99%.

Процесс плавки протекает довольно интенсивно, при напряжении на электродах 88-110 В и силе тока 6-7 тыс. А.

Внедрение электротермического способа переработки пылей на Лениногорском свинцовом заводе осуществлено в специально построенном электропечном отделении. Электропечное отделение включает низкотемпературную электропечь с узлами подготовки шихты, пылеулавливающих устройств с организованным подсосом воздуха, транспорта продуктов плавки, а также гидротермическую установку для переработки натриевого штейно-шлакового расплава.

Электроплавкой перерабатываются все пыли шахтных печей свинцового производства состава, %: свинца − 53-58; цинка − 15-30; кадмия − 0,8-0,9; селена − 0,17-0,20; мышьяка − 0,15-0,6; серебра − 15-40 г/т; золота − 0,5-2 г/т. При этом используется природный сульфат натрия, а также карбонатно-сульфатные и сульфатно-карбонатные отходы глиноземного производства и хромпикового производства.

Электротермический способ переработки пылей с применением сульфат-карбонат-натриевых смесей характеризуется следующими технико-экономическими показателями:

Выход продуктов плавки от веса пыли, %:

чернового свинца	52-57
штейно-шлакового расплава	50-54
возгонов	около 8

Расход сульфата натрия, т/т пыли	0,15-0,35
Расход карбоната натрия в смеси с сульфатом, т/т пыли	0,20-0,35
Расход кокса, т/т пыли	0,08-0,12
Расход электродов, кг/т пыли	14,0
Удельный проплав электропечи, т/м^2·сут пыли	7,5
Расход электроэнергии, кВт·ч/т пыли	600,0
Прямое извлечение свинца в металл из пылей, %:	95,0-96,0
кадмия в возгоны	94,6-96,0
цинка в концентрат	82,0-90,5
Извлечение цинка гидротермическим способом в концентрат из штейно-шлакового расплава, %	99,0
Извлечение натрия, мышьяка, селена, теллура в расплав тиосолей, %	75,0-92,0
Состав кадмиевых возгонов, %:	
кадмия	9,0-20,0
свинца	25-29
цинка	27-32
мышьяка	0,10-0,35
Состав цинкового концентрата, %:	
цинка	41-53
серы	21-23
натрия	1,75-2,5

По данным ВНИИцветмета, экономический эффект только электроплавки пылей без гидрометаллургической переработки кадмиевых возгонов и расплава тиосолей составил более 1,1 млн. руб. в год, а в случае полной переработки возгонов и расплавов − 1,7 млн. руб. в год. Окупаемость капитальных затрат − два месяца.

Электротермический способ переработки пылей с применением комплексообразователей имеет ряд преимуществ перед другими способами:

1)достигается высокое непосредственное извлечение свинца в металл;

2)высокое извлечение кадмия в богатые возгоны (до 96%) и затем в металл до 92,0%;

3)относительно высокое извлечение цинка в концентрат (до 90%);

4)простота инженерного оформления способа, включающего легкоуправляемые электропечи и аэрогидротермическую установку − трубу-реактор для переработки расплава тиоеолей с использованием метода гидротермического взрыва.

Расплав тиосолей цинка (штейно-шлаковый расплав) выпускается из электропечи при температуре 1000-1150 °С через промежуточную емкость (ковш) в трубу-реактор, в который подаются в виде вихревого потока смеси воды и воздуха под давлением 4 атм. В результате микрогидротермических взрывов в трубе-реакторе и направленного вихревого потока воды и воздуха жидкий расплав почти мгновенно (в течение 1-2 с) измельчается до тонкого порошка при одновременном выщелачивании солей натрия (и частично тиосолей мышьяка и селена). Цинк − основной металл расплава тиосолей в виде сульфида и селенида в виде пульпы с твердой фазой − перемещается в зумпф. После отмывки цинкового кека в зумпфе сгущенная пульпа транспортируется на обогатительную фабрику для доводки цинкового концентрата до кондиции.

Кадмиевые возгоны перерабатываются по стандартной сернокислотной схеме.

Электротермический способ переработки свинцовых пылей с применением комплексообразователей также внедрен для переработки хлорсодержащих пылей вторичного свинцового производства завода «Укрцинк», испытан в промышленном масштабе применительно к агломерационно-плавильным пылям завода «Электроцинк», к тонким пылям конвертерного передела Иртышского медеплавильного завода, аналогичным по составу пылям Балхашского и Джезказганского медеплавильных заводов, при переработке которых получены такие же высокие технологические показатели.

В заключение следует отметить, что электротермический способ переработки свинецсодержащих пылей − наиболее эффективный способ переработки полупродуктов, обеспечивающий практически 96-97% извлечения металлов.

Контрольные вопросы:

1. Характеристика пылей свинцового производства.
2. Характеристика возгонов свинцового производства.
3 Основы электротермической плавки свинцовых пылей.

3. Протекание содо-восстановительной и электротермической плавки и их продукты плавки.

Список использованной литературы:

1 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

2 Шевко В.М. Физико-химические основы и технология переработки бедных шлаков цветной металлургии хлоридной продувкой / Шевко В.М., Айткулов Д.К. - Алматы : Ғылым, 1996. - 202 с.

3 Малоотходные процессы и охрана окружающей среды в металургии редких металлов. - М. : Металлургия, 1991. - 160 с.

4 Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Часть 1- Алма-Ата: Наука, 1980.-272с.

5 Б.М.Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988, 288 с.

6 Э.А.Туркебаев, Г.Х.Садыков Комплексное использование сырья и отходов промышленности.- Алма-ата: Казахстан, 1988, 140 с.

7 Ужкенов, Б.С. Техногенные минеральные образования предприятий горнопромышленного производства, возможности их использования и геолого-экономическая характеристика (техногенные месторождения полезных ископаемых) / Б. С. Ужкенов, С. К. Каюпов. - Алматы : РГП "ИАЦ ГМР РК ", 2005. - 103 с.

Лекция 7. Гидрометаллургическая переработка свинцовых пылей.

1 Теоретические основы способа сульфатизации свинцовых пылей.

2 Способ электровыщелачивания свинцовых пылей.

В пылях свинцового производства концентрируется значительное количество редких и рассеянных элементов. В частности, селен накапливается в основном в пылях агломерации, шахтной плавки и конвертирования полиметаллических штейнов; таллий − преимущественно в пылях агломерации; кадмий, цинк, мышьяк, индий − в пылях шахтной плавки. В целом по свинцовому производству в этих пылях концентрируется до 70% Tl, 55% Se, 40-50% Te, около 25% In, а также значительная часть кадмия и других ценных компонентов сырья. Наряду с этими элементами в свинцовых пылях накапливаются мышьяк, фтор и хлор. Содержание мышьяка в пылях превышает содержание индия в 500-1000 раз, талия в 40-50 раз, селена в 10-20 раз и кадмия в 2-5 раз. Такая концентрация мышьяка делает практически невозможным извлечение из свинцовых пылей цветных и редких металлов без предварительного его удаления.

В зависимости от способа очистки газов свинцовые пыли получаются в сухом виде или в виде шлама. Наиболее распространенным способом их переработки является многократная циркуляция в свинцовом производстве, а затем по мере накопления в них ценных компонентов, переработка в отдельном цикле.

Для удаления мышьяка применяют: окислительный обжиг при 500-600 °С; отгонку свинца, кадмия, висмута, сурьмы, мышьяка, хлора и фтора во вращающейся печи при 1050-1300 °С в слабовосстановительной атмосфере; вельцевание или сульфатизацию сернойкислотой.

Обработанные пыли подвергают сернокислотному или водному выщелачиванию. Из растворов редкие металлы извлекают путем осаждения в виде малорастворимых соединений, цементацией, ионообменными или экстракционными способами. Свинцовый кек направляют в свинцовое производство.

Основным недостатком большей части гидрометаллургических и комбинированных способов переработки пылей является то, что мышьяк, а также содержащиеся или образующиеся во время предварительной подготовки пылей труднорастворимые соединения не всегда позволяют достичь высокого извлечения ценных компонентов в раствор либо приводят к их потерям при выводе мышьяка.

Поэтому чаще всего из пылей, кроме цинка, кадмия и свинца, извлекают один или два редких элемента, содержание которых является наиболее высоким, остальные компоненты теряются.

Одним из хорошо отработанных и проверенных на различных пылях способов, обеспечивающих высокое извлечение ценных компонентов в раствор и вывод мышьяка, хлора и фтора, является сульфатизация серной кислотой.

За рубежом технологический режим и аппаратурное оформление процесса сульфатизации осуществляют различными способами: применяют как разбавленную, так и концентрированную серные кислоты, термическую обработку смеси пыли с кислотой проводят как в неподвижном слое (спекание), так и при перемешивании, температурный режим выдерживают в интервале 120-500 С и т.д.

В странах СНГ пыли гранулируют с концентрированной серной кислотой на вращающемся чашевом грануляторе, полученные гранулы подвергают термической обработке в печах кипящего слоя при 350-400 °С, выщелачивают и извлекают из раствора ценные компоненты. В настоящее время эта технология осуществляется в специализированных цехах на УКСЦК и Шымкентском свинцовом заводе.

Применение концентрированной серной кислоты и выбранный режим термической обработки гранул внесли существенные изменения в протекание химических реакций. Взаимодействие серной кислоты с хлоридами и фторидами, содержащимися в пыли, приводит к образованию хлористого и фтористого водорода, а повышение температуры в процессе грануляции за счет образования сульфатов из оксидов и сульфидов способствует отгонке этих легколетучих кислот. Уже в процессе грануляции отгонка хлора и фтора составляет 72-83%, а при термической обработке гранул 85-90%.

С помощью термодинамических расчетов и специальных исследований было установлено, что в зависимости от концентрации серной кислоты при сульфатизации сульфидов могут образовываться сероводород и сернистый ангидрид. Для устранения выделения сероводорода следует применять возможно более концентрированную кислоту с необходимым избытком.

Особый интерес представляет поведение мышьяка, который

в пылях на 71,5-97,5% представлен арсенатами свинца и цинка. Для удаления мышьяка его необходимо перевести из нелетучих пятивалентных соединений в летучие трехвалентные. В качестве восстановителей можно использовать сероводород или сернистый ангидрид, которые образуются при взаимодействии сульфидов с серной кислотой. При использовании разбавленной серной кислоты образуется сероводород и реакция восстановления мышьяка протекает следующим образом:

$$Pb_3(AsO_4)_2 + 3H_2SO_4 + 2H_2S = 3PbSO_4 + 2S + As_2O_3\uparrow + 5H_2O.$$

При сульфатизации сульфидов крепкой серной кислотой образуется сернистый ангидрид; восстановление мышьяка протекает по реакции

$$Pb_3(AsO_4)_2 + H_2SO_4 + 2SO_2 = 3PbSO_4 + As_2O_3\uparrow + H_2O.$$

Аналогичные реакции можно записать и для арсенита цинка. При использовании концентрированной серной кислоты снижается ее расход на разложение арсенатов и отгонку мышьяка, меньше тепла тратится на испарение воды, не образуется элементарная сера.

Контрольные вопросы:

1 Основы способа сульфатизации свинцовых пылей.

2 Основы способа электровыщелачивания свинцовых пылей.

3 Дать определение свинцовых пылей

Список использованной литературы:

1 Ужкенов, Б.С. Техногенные минеральные образования предприятий горнопромышленного производства, возможности их использования и геолого-экономическая характеристика (техногенные месторождения полезных ископаемых) / Б. С. Ужкенов, С. К. Каюпов. - Алматы : РГП "ИАЦ ГМР РК ", 2005. - 103 с.

2 Шевко В.М. Физико-химические основы и технология переработки бедных шлаков цветной металлургии хлоридной

продувкой / Шевко В.М., Айткулов Д.К. - Алматы : Ғылым, 1996. - 202 с.

3 Малоотходные процессы и охрана окружающей среды в металургии редких металлов. - М. : Металлургия, 1991. - 160 с.

4 Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Часть 1- Алма-Ата: Наука, 1980.-272с.

5 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

Лекция 8. Утилизация промпродуктов свинцового производства.

1 Промпродукты гидрометаллургической переработки свинцовых пылей, их переработка, извлечение ценных металлов.

2 Технология извлечения редких рассеянных металлов из свинцовых пылей.

В некоторых свинцовых концентратах и полупродуктах, поступающих с шихтой на агломерацию, содержатся селен и ртуть. В процессе агломерации и шахтной плавки значительная часть селена и практически вся ртуть переходят в пыли. При сульфатизации селен и ртуть отгоняются и вместе с мышьяком улавливаются в системе мокрого пылеулавливания. Содержание селена в шламе пылеулавливания, состоящем из триоксида мышьяка и элементарной серы, составляет 2-4%. Использование воздуха, обогащенного кислородом, в процессе термической обработки гранул увеличивает степень отгонки селена с 75 до 90%, уменьшает содержание элементарной серы в шламе и повышает содержание селена в нем до 8-10%, что существенно облегчает его дальнейшее извлечение.

Из шламов мышьяк отмывают раствором соды, осаждают из него известью арсенат кальция и таким образом выводят мышьяк из общего цикла свинцового производства. Остаток после отмывки мышьяка, содержащий селен и ртуть, перерабатывают

гидрометаллургическим способом с получением элементарных селена и ртути.

В пылях свинцового производства концентрируются значительные количества редких и рассеянных элементов.

Селен концентрируется в основном в пылях агломерации, шахтной плавки и конвертирования полиметаллических штейнов; таллий − преимущественно в пылях агломерации; кадмий, цинк, мышьяк, индий − в пылях шахтной плавки. В целом по свинцовому производству в этих пылях концентрируется до 70% Т1, 55% Se, 40-50% Te, около 25% In, а также значительная часть кадмия и других ценных компонентов сырья. Наряду с этими элементами в свинцовых пылях концентрируются мышьяк, фтор и хлор. Содержание мышьяка в пылях превышает в 500-1000 раз содержание индия, в 40-50 раз -- содержание таллия, в 10-20 раз − содержание селена, в 2-5 раз − содержание кадмия. Такое содержание мышьяка делает практически невозможным извлечение из пылей цветных и редких металлов без предварительного удаления мышьяка.

На Шымкентском свинцовом заводе газы плавильного цеха проходят очистку в мокрых скоростных пылеуловителях, в результате чего получается пульпа, твердая фракция которой имеет крупность 100% -0,074 мм. Химический состав пульпы следующий, %: 55-65 $Pb_{общ}$; 2-20 $Pbso_4$; 4-12 $Zn_{общ}$; 0,4 $Znso_4$; 0,8-2,0 $Cd_{общ}$; 0,4-0,8 $Cdso_4$; 0,005-0,007 In; 0,001-0,005 Tl; 0,0003-0,0009 Ge; 0,025-0,038 Se; 0,05-0,06 Te; 032-1,5 Fe; 1,1-1,4 As; 0,17-0,3 Cl; 0,15-0,24 F; 0,15-0,3 Sb; 8-9 $S_{общ}$; 6-7 Sso_4; Cu − не обн. Жидкая часть пульпы содержит 0,2-0,15 г/л Zn; 0,016-0,05 г/л Cd; 6,6 мг/л Tl; 22 мг/л Se; 260 мг/л F; 97 мг/л As.

Циклонная пыль и пыль рукавных фильтров поступают на сульфатизацию серной кислотой непосредственно. Пульпу из скоростных пылеуловителей предварительно подвергают сушке. Сушку производят в печи КС цилиндрической формы с диаметром подины 1800 мм и шахты 2460 мм. Общая высота печи от подины до газохода равна 4500 мм. Площадь пода 2,6 $м^2$. Подина печи изготовлена из жаростойкой стали и покрыта слоем жаростойкого бетона толщиной 200 мм. В подине находятся 96 беспровальных колпачков. Снаружи печь теплоизолирована слоем шлаковаты и асбоцемента.

Цилиндрическая горизонтальная топка имеет объем рабочей

камеры 2,75 $м^3$. В ней сжигают природный газ под давлением 2000 мм вод. ст. В пространство между внутренним и внешним кожухом топки подают воздух для ее охлаждения и снижения температуры топочных газов до 500-600 °С.

Процесс сушки заключается в следующем. В слой инертного материала (речной песок крупностью -3+1,5 мм 75-85%), находящийся в печи в псевдожидком состоянии при температуре 180-200 °С, через форсунку подают пульпу с Ж:Т=1,8-2,2. При этом инертный слой как бы вбирает в себя пульпу до тех пор, пока температура в слое не снизится до 120-125 °С. Затем подачу пульпы прекращают, производят сушку и отдув пыли из слоя с одновременным восстановлением прежней температуры.

Улавливание сухой пыли осуществляется в циклонах и рукавных фильтрах. Температуру газов перед рукавными фильтрами поддерживают в пределах 120-130 °С.

Практикой работы печи установлено, что процесс, сушки протекает нормально при содержании сульфата цинка в пульпе до 1-1,5 г/л. Повышение его концентрации ведет к образованию более крупных гранул (1- 2 мм), росту высоты слоя и увеличению его сопротивления.

Способ сульфатизации, разработанный ВНИИцветметом, заключается в предварительной грануляции пылей с крепкой серной кислотой на чашевом грануляторе с последующей термической обработкой гранул в печах КС. Расход серной кислоты составляет 110% от расчетного. Сульфатизацию проводят при температуре 350-400°С. Водное выщелачивание просульфатизированных гранул позволяет извлечь в раствор 95-97% Zn; 93-95% Cd и 74-93% редких металлов. В операциях грануляции и сульфатизации из пылей отгоняется 80-85% As; 70-75% Se; 85% C1 и 80-85% F.

Применение воздуха, обогащенного кислородом, в печах КС позволяет несколько увеличить степень отгонки селена. Остаток от водного выщелачивания сульфатного продукта содержит около 65% Pb, 0,5% Zn и ~0,2% Cd. Его возвращают в процесс агломерации свинцового производства.

На Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате разработали и применяют технологию получения стандартного цинкового купороса из растворов от выщелачивания сульфатизированных свинцовых пылей. Эти растворы содержат:

40-60 г/л Zn; 6-15 г/л Cd; 1-5 г/л As; 0,2-0,3 г/л Cu; 0,12-0,15 г/л Tl; 20-50 мг/л In, 20-60 мг/л Mn; 10-50 мг/л C1. После цементации меди железной стружкой и экстракции индия и таллия, в растворе с добавкой кислоты и продувкой воздухом выщелачивают в нейтральном режиме (pH = 5,6; 60°C) шлаковозгоны. К концу операции кислотность повышается до pH=5.

Гидратный кек подвергают кислому довыщелачиванию, свинцовый остаток направляют на свинцовый завод, а раствор − в оборот. Глубокую очистку цинкового раствора от мышьяка осуществляют перманганатом калия. Фильтрат от этой очистки используют после подкисления для выщелачивания цинкового дросса, в результате чего концентрация цинка в нем возрастает до 220 г/л. При этом одновременно происходит очистка раствора от меди и кадмия (за счет металлической фракции дросса). Медно-кадмиевый кек, являющийся оборотным продуктом, направляют на первую стадию медно-кадмиевой очистки. Цинковый раствор упаривают и отгружают потребителю. Таким образом, способ сульфатизации обеспечивает комплексное извлечение ценных компонентов из свинцовых пылей с одновременным выводом вредных примесей из процесса. Однако этот метод не лишен недостатков. Главные из них − низкое извлечение селена из мышьяксодержащих шламов, большой безвозвратный расход серной кислоты, получение свинца в виде сульфата.

Разработана и опробована в опытно-промышленном масштабе технологическая схема электровыщелачивания конверторных пылей от бессемерования полиметаллических штейнов. Проведены исследования по электровыщелачиванию пылей шахтной свинцовой плавки. Сущность метода состоит в совмещении щелочного выщелачивания свинцовых пылей по месту и времени с электролизом свинца и цинка.

Опыты проводили на конверторных пылях Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината следующего состава, %: 44,3-56 Pb; 9,6-12,4 Zn; 1,2-1,6 Cu; 7,6-16,2 As; 0,4-0,7 Se; 0,2-0,4 Fe; 0,2-0,58 Cd; 0,08-0,10 Te; 0,006 In; 3-5,1 $S_{общ}$. В электролизер-выщелачиватель заливали раствор едкого натра (90-100 г/л), доводили температуру до заданной, загружали пыль и одновременно подавали ток. Пульпу во время электролиза перемешивали мешалкой. Напряжение на ванне поддерживали не более 3,5 В. Катодом служили железные пластины. Электролиз

вели при температуре 70 °С и плотности тока 500 А/м^2.

В ходе исследования была установлена возможность неоднократного использования щелочного раствора для электровыщелачивания конверторных пылей. При этом расход щелочи составлял в среднем 200 кг/т пыли. В результате электровыщелачивания пыли селен и мышьяк переходят в раствор, а свинец, цинк, кадмий, теллур и другие элементы остаются в нерастворенном остатке. Мышьяк из раствора выкристаллизовывался в виде арсената натрия ($Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$). Раствор затем направляли на извлечение селена, а арсенат натрия путем растворения и добавки извести переводили в нерастворимый арсенат кальция. Свинцовую губку и нерастворенный остаток подвергали выщелачиванию, серной кислотой. Раствор, содержащий цинк, кадмий и другие элементы, использовали в производстве цинка, а свинцовый остаток направляли на переплавку. Извлечение мышьяка в раствор по этой технологии достигало 98%.

Основным агрегатом является электрофильтр-выщелачиватель емкостью 1,2 м^3, выполненный из листовой стали. Внутри электролизера вмонтированы стальной катод (2,5 м^2) и анод (2,2 м^2), расстояние между ними составляло 15 см. Лопасти механической мешалки располагались в межэлектродном пространстве. Испытывали конверторные (56% Pb; 8,5% Zn; 0,2% Cd; 0,72% Se; 8,8% Se+As; 3,2% S) и обожженные агломерационные пыли (57% Pb; 1,3% Zn; 1,2% Cd; 1,34% Se; 0,47% As; 10,34% S).

Процесс проводили при 75 °С, Ж : Т = 4 : 1, начальной концентрации едкого натра 100 г/л, катодной плотности тока 3000 А/м^2, анодной плотности 3200 А/м^2, скорости вращения мешалки 80 об/мин и продолжительности выщелачивания 5 ч. Извлечение селена в раствор из конверторных пылей при шестикратном оборачивании раствора составило 86%, из агломерационных пылей при четырехкратном оборачивании 92%. Извлечение мышьяка в арсенат натрия из конверторных пылей составило 92%, из агломерационных 68%. На электровыщелачивание этих пылей расходовалось в среднем 200 кг/т едкого натра и электроэнергии 700-750 кВт-ч.

В отличие от конверторных и агломерационных пылей пыли шахтных печей содержат больше цинка (25-30%), а содержание

селена и мышьяка колеблется соответственно в пределах 0,25-0,40% и 1,0-3,5%. Около 1/3 селена и мышьяка структурно связаны с цинком. Электровыщелачивание этих пылей в принятом ранее режиме для конверторных и алгомерационных пылей показало низкие результаты по извлечению селена и мышьяка.

В связи с этим была разработана другая схема электровыщелачивания, заключающаяся в том, что вначале в аппарате выщелачивают шахтные пыли при удвоенной против обычной концентрации щелочи (200 г/л) катодной плотности тока 1000 А/м^2 и анодной плотности 200 А/м^2 при температуре 70 ^{o}С. По окончании выщелачивания шахтных пылей в электролизер загружают конверторные или агломерационные пыли, а процесс ведут при тех же условиях.

Продуктами электровыщелачивания являются свинцовый кек, свинцовая губка, нерастворимый остаток, в которых практически концентрируются весь свинец, цинк, кадмий, теллур и щелочной раствор, в который переходит 85% Se и 93% As.

Большинство гидрометаллургических способов основывается на переводе сульфида свинца в оксиды, сульфаты, хлориды при выщелачивании в растворах серной кислоты, сернокислого или хлорного железа, диэтилентриэтиламина, аммиачного раствора сульфата аммония.

Наиболее изучен разработанный Горным бюро США гидрометаллургический способ извлечения свинца из галенитового концентрата выщелачиванием хлорного железа с последующим выделением свинца электролизом расплава солей. Процесс осуществляется в замкнутом цикле и не сопровождается выделением сернистого ангидрида.

При выщелачивании свинцового сульфидного концентрата раствором хлорного железа при 100 °С протекает реакция

$$PbS + 2FeCl_3 \rightarrow PbCl_2 + 2FeCl_2 + S.$$

Остаток от выщелачивания, состоящий из хлористого свинца, элементарной серы и пустой породы, обрабатывают горячим раствором хлористого натрия для перевода $PbC1_2$ в раствор. После отделения твердого остатка раствор охлаждают, при этом кристаллизуется чистый хлористый свинец (> 99,9%

PbCl), который отделяют от маточного раствора центрифугированием и подвергают электролизу в расплаве хлористых солей с получением свинца (99,94 % Pb) и газообразного хлора. Последний используют для регенерации хлорного железа из хлористого в абсорбционной колонне. Из оборотных растворов и твердых остатков выщелачивания извлекают элементарную серу и ряд металлов (Ag, Cu, Zn).

В Австралии, Японии, Индии и ряде других стран ведутся исследовательские работы по прямому электролизу галенитовых концентратов. Большинство разрабатываемых технологических процессов основано на предварительном приготовлении анодов из свинцового концентрата. Для этой цели используют преимущественно богатый свинцовый концентрат с содержанием свинца не менее 70%. Из смеси концентрата и графита холодной или нагретой до 325-500 °С в инертной атмосфере прессовали аноды под давлением 15-30 МПа. В случае холодного прессования аноды подвергали обжигу при 450 °С. Электролиз вели в различных электролитах: в хлорной и кремнефтористоводородной кислотах, перхлоратном электролите. При электролизе протекает реакция $PbS \rightarrow Pb^{2+} + S° +2e$.

Для обеспечения чистоты получаемого свинца применяли электролизеры с диафрагмами. Очистку отработанного электролита от меди и серебра осуществляли цементацией на цинковой пыли, от цинка − экстракцией, от железа − гидролизом. Анодный скрап обрабатывали аммиачным раствором сульфата аммония. По этой технологии, разработанной австралийскими специалистами, извлечение свинца в товарный металл составляет 99,4%.

Контрольные вопросы:

1 Перечислите промпродукты гидрометаллургической переработки свинцовых пылей,

2 Переработка промпродуктов гидрометаллургической переработки свинцовых пылей. извлечение ценных металлов из промпродуктов гидрометаллургической переработки свинцовых пылей.

3 Технология извлечения редких рассеянных металлов из свинцовых пылей.

Список использованной литературы:

1 Шевко В.М. Физико-химические основы и технология переработки бедных шлаков цветной металлургии хлоридной продувкой / Шевко В.М., Айткулов Д.К. - Алматы : Ғылым, 1996. - 202 с.

2 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

3 Малоотходные процессы и охрана окружающей среды в металургии редких металлов. - М. : Металлургия, 1991. - 160 с.

4 Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Часть 1- Алма-Ата: Наука, 1980.-272с.

5 Б.М.Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988, 288 с.

6 Э.А.Туркебаев, Г.Х.Садыков Комплексное использование сырья и отходов промышленности.- Алма-ата: Казахстан, 1988, 140 с.

7 Ужкенов, Б.С. Техногенные минеральные образования предприятий горнопромышленного производства, возможности их использования и геолого-экономическая характеристика (техногенные месторождения полезных ископаемых) / Б. С. Ужкенов, С. К. Каюпов. - Алматы : РГП "ИАЦ ГМР РК ", 2005. - 103 с.

Лекция 9. Комплексная переработка цинковых шлаков.

1 Физико-химические основы процесса фьюмингования цинковых шлаков.

2 Теоретические основы процесса вельцевания цинковых шлаков.

3 Электротермическое обеднение шлаков, содержащих цинк.

Цинксодержащие шлаки образуются при плавке

металлургического сырья в свинцовом, медном и оловянном производствах. Наряду с цинком они содержат свинец, медь, олово и другие ценные компоненты. Выход шлаков в свинцовом производстве достигает 50-65%, при переработке медно-цинковых концентратов в медном производстве 80-83%.

Переработка цинксодержащих шлаков экономически выгодна. Поэтому всемерное увеличение объемов переработки шлаков, в том числе и из отвалов, является важной и актуальной задачей металлургических предприятий цветной металлургии.

В настоящее время в мировой практике применяют в основном три способа переработки цинксодержащих шлаков: фьюмингование, вельцевание и электротермию. Наиболее распространен метод фьюмингования.

Процесс фьюмингования заключается в продувке расплавленного шлака воздухом в смеси с восстановителем. При этом оксиды цинка и других летучих металлов восстанавливаются и возгоняются. Наряду с этим происходит и возгонка летучих сульфидов (свинца, олова). В печном пространстве металлы и сульфиды окисляются свободным кислородом газов и улавливаются в рукавных фильтрах. Часть возгонов осаждается в котле-утилизаторе, установленном непосредственно за шлаковозгоночной печью.

Медь и драгоценные металлы переходят в штейн, который по мере накопления выпускают из переднего горна печи или электрообогреваемого отстойника. Отвальный шлак гранулируют и направляют в отвал. При фьюминговании в возгоны почти полностью извлекают свинец (98-99%), на 90% − цинк и на 80-85% − олово.

Одна из первых промышленных фьюминговых установок построена на УКСЦК (1957 г.). В 1965 г. на этом предприятии введена в эксплуатацию фьюминговая печь с площадью сечения в области фурм 20 $м^2$. Печь работает на углевоздушной смеси и перерабатывает свыше 400 т шлака в сутки. Извлечение свинца в возгоны достигает 95%, цинка 85-87%. В штейн извлекается более 70% Cu. Расход угольной пыли составляет 16% к массе шлака или примерно 1,5 т/т цинка. В отвальном шлаке содержится менее 1-1,5% Zn и 0,18-0,20% Pb. Возгоны в основном состоят из оксидов цинка (60%) и свинца (10%).

На мазутно-воздушной смеси работает фьюминговая

установка Новосибирского оловянного комбината. На ней перерабатывают шлаки электроплавки концентратов и низкосортное сырье. Более прогрессивным является процесс фьюмингования шлаков на природном газе. Установки, использующие в качестве восстановителя природный газ, работают на заводах «Рязцветмет» и Шымкентском свинцовом.

Принципиальная возможность применения для фьюмингования природного газа была установлена в результате совместных исследований завода «Рязцветмет», Гинцветмета и Гипроникеля. Процесс фьюмингования на природном газе основан на предварительном сжигании газа с воздухом в выносных камерах горения (топках) при коэффициенте избытка воздуха меньше единицы (α = 0,85÷0,9). На этом заводе после проведения необходимых испытаний был осуществлен перевод фьюминговои печи с угольной пыли на газ.

Основным рабочим органом фьюминговой установки, использующей природный газ, является топка. Топка позволяет подавать в печь продукты сгорания природного газа с α < 0,85, что полностью исключает необходимость применения твердого восстановителя.

Фьюмингование на природном газе сопровождается образованием большого объема печных газов, нагретых до более высокой температуры, чем при пылеугольном топливе. Это несколько осложняет работу котла-утилизатора и требует более совершенных устройств для теплоотъема.

Крупная промышленная фьюминговая установка, работающая на природном газе, введена в эксплуатацию на Шымкентском свинцовом заводе в 1975 г. Она состоит из фьюминг-печи с выносными топками, котла-утилизатора, системы пылеулавливания, системы подачи и загрузки твердых материалов в печь, узлов заливки и грануляции шлака. Фьюминг-печь представляет собой прямоугольную кессонированную шахту. Подина выполнена из чугунных блоков с залитыми в них стальными трубами и футерована магнезитовым кирпичом. На огневой стороне вертикальных стеновых кессонов приварены штыри для удержания гарнисажа. На продольных стенах установлено по 7 топок с каждой стороны печи для сжигания природного газа. Сопла топок находятся на высоте 150 мм от подины и обеспечивают необходимый тепловой и

технологический режимы фьюмингования.

Проектом предусмотрена возможность одновременной переработки горячих жидких шлаков и холодных гранулированных с отвала (25% к массе жидких), а также использования подогретого и обогащенного кислородом дутья. Отходящие из печи газы, содержащие свинцово-цинковые возгоны, отводятся непосредственно в форкамеру котла-утилизатора, расположенного над печью под углом 50°. Форкамера полностью экранирована и является по существу первой секцией котла-утилизатора.

Проектная длительность операции фьюмингования 150-180 мин. Расход природного газа 3300 $м^3$/ч, воздуха 32000 $м^3$/ч, интенсивность дутья 28 $м^3/м^2$, давление воздуха 0,1-0,2 МПа, избыточное давление газа 0,15-0,25 МПа. Коэффициент избытка воздуха регулируют в пределах 0,5-0,95. Удельный расход условного топлива составляет 20-22%. Получающиеся в результате фьюмингования возгоны окатывают и отгружают на цинковые заводы.

В ходе эксплуатации было установлено, что для переработки максимального количества холодного шлака нужно делать больше продувок. При этом удается переработать его до 15-20% от массы горячего шлака (100 т/сут). Расход природного газа составил 4300-4750, а дутья 38000-40000 $м^3$/ч.

Фьюминговые установки, как правило, перерабатывают жидкие горячие шлаки, поступающие из плавильных печей. Холодный шлак добавляют в относительно небольших количествах к горячему.

Для переработки твердых цинксодержащих шлаков, накопившихся в отвалах свинцовых и медеплавильных заводов, более экономичным является вельц-процесс. Он осуществляется во вращающихся трубчатых печах, футерованных огнеупорным кирпичом. Шлак из отвала (обычно гранулированный) смешивают с 40-50% коксовой мелочи и непрерывно загружают в печь. При 1100-1200 °С в шихте протекает процесс восстановления соединений цинка, свинца, кадмия, редких элементов до металлического состояния. Пары металлов возгоняются, в пространстве над шихтой вновь окисляются до оксидов и выносятся газами в пылеулавливающую систему. Медь и драгоценные металлы остаются в клинкере.

Вельцевание осуществляют в трубчатой вращающейся печи диаметром 3,6 и длиной 50 м с полезным объемом 345 $м^3$. Футеровка печи изготовлена из периклазошпинелидного огнеупора на шамотной подкладке.

Для процесса вельцевания шлаков свинцовой плавки характерны следующие особенности: высокая температура в реакционной зоне печи, повышенный расход коксовой мелочи, малая тепловая инерция печи, образование обширной «жидкой ванны» в нижней части печи, более короткая кампания печи (90-100 вместо 150-200 сут); образование крупных шаровидных конгломератов, содержащих металлическое железо и достигающих иногда диаметра 0,5-0,8 м.

Вельц-печь работает в режиме, приведенном ниже:

Расход коксовой мелочи на 1 т сухого шлака, кг 460

Расход воздуха, $м^3$/ч: технологического 4500-5500

сжатого 600-700

Расход природного газа, $м^3$/ч 350-370

Температура, °С: в реакционной зоне 1200-1250

отходящих газов 800-850

клинкера 1200-1040

Разрежение в пылевой камере, Па 10-15

Возгоны содержат, %: Zn 55-57; Pb 12,5-14,5; As 0,04-0,05; Sb 0,04-0,06; SiO_2 1,1-2,0; C 0,4-0,6; Fe 0,1-0,18; In 0,0085-0,0110. Выход возгонов составляет 14-15,5% от массы шлака. В возгоны извлекается 84-84,5% Zn, 75-87% Pb и 80-85% In. Выход клинкера равен 72-74% от массы шихты. В нем содержатся, %: Zn 1,1-1,2; Pb 0,3-0,35; Cu 0,5-1,0; Fe 21-28; C 17-19, а также 0,07-0,15 г/т Au и 10-15 г/т Ag.

Большое, но единственное преимущество электротермического метода переработки цинксодержащих шлаков по сравнению с фьюмингованием и вельцеванием заключается в том, что в герметически закрытых электропечах можно в одну стадию не только возгонять цинк из шлака, но и получать его в виде металлического.

Впервые электротермия для переработки цинксодержащих шлаков свинцовой плавки была применена в промышленном масштабе на заводе «Геркулениум» (США) в 1942 г. Построенную для этой цели электропечь неоднократно

реконструировали. С 1955 г. возгонку цинка производят в прямоугольной кессонированной печи размером 11,6×6,65×5,6 м с тремя электродами диаметром 760 мм. Мощность трансформатора равна 5000 кВ·А.

Расплавленный шлак заливают в печь через порог, кокс загружают на поверхность ванны. Парогазовую смесь, содержащую цинк, направляют в барботажный конденсатор. Цинк при 500 ^{o}C сливают в ликвационную печь, где происходит отделение свинца. Содержащие CO_2 газы после промывки в скруббере сжигают в различных металлургических агрегатах.

Извлечение цинка в металл, в котором содержится 1,25% Pb, достигает 72%. Свинец на 50% концентрируется в нижнем слое ликвационной печи в виде чернового металла и на 45% сосредоточивается в пуссьере скруббера. Медь переходит в штейн. Печь перерабатывает 150 т шлака в сутки при расходе электроэнергии 10300 кВт·ч/т цинка и расходе кокса 3% от массы шлака. Отвальный шлак содержит 4,75% Zn; 0,5% Cu и 0,38% Pb.

Со времени первых исследований прошло много лет. Учеными найдены новые интенсифицирующие факторы электротермической возгонки цинка, которые существенно меняют представление о кинетике процесса. В частности, найдено, что скорость возгонки цинка определяется главным образом интенсивностью перемешивания и степенью контакта шлака с восстановителем. При довольно ограниченной мощности электропечи скорость возгонки цинка при перемешивании расплава возрастает более чем на порядок и достигает величины 2 кг/(мин·м^2), что сопоставимо с лучшими показателями фьюмингования шлаков.

В Гинцветмете разрабатывается технология электротермического обеднения цинксодержащих шлаков с применением плазменной техники. Предварительные испытания проведены с использованием дутьевых плазменных агрегатов мощностью до 260 кВт. В ходе испытаний выявлена принципиальная возможность более глубокого и интенсивного обеднения шлаков. Так, остаточное содержание металлов в отвальном шлаке составляло 0,6% Zn, 01% Pb, 0,5% Cu при извлечении в возгоны 92% Zn и 98% Pb. Ориентировочно установлены следующие преимущества по сравнению с фьюминг-процессом: расход условного топлива ниже на 40%, а

дутья более чем в 20 раз. При одинаковой удельной производительности печи по шлаку [1,2-1,4 т/(ч·м^2)] извлечение металлов выше.

Заслуживают также внимания исследования Унипромеди по использованию природного газа при электротермической переработке цинксодержащих шлаков медеплавильного производства. В разработанном методе одновременно используют несколько интенсифицирующих факторов: применение метана, образующего большое количество газообразных восстановительных продуктов, подшихтовку к шлаку оксида кальция, применение извлекающей фазы − пирита, а также барботаж ванны.

Газоэлектротермическому обеднению подвергали шлак, содержащий, %: Zn 5-9; Cu 0,4-1; Fe 35-38; SiO_2 25;CaO 1-9; Al_2O_3 4-8. Опытные работы проводили в электропечи емкостью 1 т расплава. Природный газ подавали в ванну через вертикальную кессонированную фурму с выдвижной внутренней трубкой для регулирования глубины ее погружения в ванну.

После восстановления шлакового расплава в течение 45 мин (расход газа 10-23 м^3) при 1250 °С, промывки пиритным концентратом (взятым в количестве 30-50% от массы шлака) и отстаивания после барботажа в течение 30 мин получен отвальный шлак с содержанием цинка 0,92 и меди 0,09%. В возгоны и пыль переходило около 8 % Zn. Расход электроэнергии на технологические нужды и поддержание температуры расплава составил 160-220 кВт·ч/т.

Контрольные вопросы:

1 Каким образом образуются цинксодержащие шлаки?

2 Дайте обоснование целесообразности переработки цинксодержащих шлаков

3 Дайте определение процессу фьюмингования

4 Дайте определение вельц-процессу

Список использованной литературы:

1 Ужкенов, Б.С. Техногенные минеральные образования предприятий горнопромышленного производства, возможности их использования и геолого-экономическая характеристика (техногенные месторождения полезных ископаемых) / Б. С.

Ужкенов, С. К. Каюпов. - Алматы : РГП "ИАЦ ГМР РК ", 2005. - 103 с.

2 Шевко В.М. Физико-химические основы и технология переработки бедных шлаков цветной металлургии хлоридной продувкой / Шевко В.М., Айткулов Д.К. - Алматы : Ғылым, 1996. - 202 с.

3 Малоотходные процессы и охрана окружающей среды в металургии редких металлов. - М. : Металлургия, 1991. - 160 с.

4 Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Часть 1- Алма-Ата: Наука, 1980.-272с.

5 Ласпорин Б.И., Громов Б.В. , Цыганков А.П., Сенин В.И. Безотходная технология в промышленности - М: Строиздат 1986-160стр.

6 Кафаров. Принципы создания безотходных химических производств. Москва.1982.

7 Равич Б.М. Окладников В.П. и др. Комплексная использования сырья и отходов. М: Химия. 1988.

9 Э.А.Туркебаев, Г.Х.Садыков Комплексное использование сырья и отходов промышленности.- Алма-ата: Казахстан, 1988, 140 с.

10 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

Лекция 10. Переработка кеков цинкового производства.

1 Гидрометаллургические методы переработки цинковых кеков.

2 Физико-химические основы ярозит-процесса

В мировой практике успешно осуществляется переход от пирометаллургических к гидрометаллургическим методам переработки цинковых кеков. Как известно, вследствие ферритообразования при обжиге цинковых концентратов в процессе выщелачивания огарка часть цинка остается в кеках в

форме феррита и других нерастворимых соединений. Вместе с цинком в остаток от выщелачивания почти нацело переходят свинец, золото, серебро, а также до 50-60% Cu и 30% Cd. Содержание цинка в кеках и распределение его между растворами и остатком от выщелачивания зависят от качества и характера сырья. При переработке высокосортных цинковых концентратов с низким содержанием железа и свинца в цинковые кеки переходит не более 10-12% Zn от исходного количества. В случае переработки концентратов низкого качества (с большим содержанием железа) степень перехода цинка в кеки повышается до 20-25%.

По своему составу, %: Zn 18-24; Pb 2-6; Cu 0,5-2; Cd 0,1-0,2; Fe 20-30; S 3-6, кеки являются большим дополнительным источником получения цинка и других компонентов. Поэтому большинство зарубежных и все отечественные заводы перерабатывают их.

В последние годы наибольшее развитие получили гидрометаллургические методы переработки цинковых кеков, основанные на реакциях разложения ферритов цинка серной кислотой при атмосферном или повышенном давлении. Поскольку применение серной кислоты в качестве основного реагента технологически удачно сочетается со стандартной схемой гидрометаллургического производства цинка, эти методы представляются наиболее перспективными. В настоящее время, по данным зарубежной литературы, известны три гидрометаллургических способа переработки цинковых кеков: гематит-, гетит- и ярозит-процессы.

Первый способ заключается в выщелачивании кеков в автоклаве при 140-160 °С и концентрации свободной кислоты 40-50 г/л. Вначале кеки репульпируют отработанным электролитом, подкрепленным крепкой серной кислотой, а затем направляют в четырехкамерные автоклавы, куда вводят также жидкий сернистый ангидрид.

В процессе автоклавной переработки цинк, кадмий, медь и железо переходят в раствор, а свинец остается в остатке от выщелачивания. После разделения твердой и жидкой части пульпы из раствора в специальном баке осаждают медь. Медный кек, содержащий также драгоценные металлы, отправляют для дальнейшей переработки на медный завод, а оставшийся раствор

нейтрализуют известняком с получением гипса. Затем раствор нагревают до 200 °С и вводят в него кислород для окисления железа. Эту операцию проводят в автоклавах с титановым покрытием.

Осадок, состоящий из оксида железа (III) − гематита (59% Fe, 3% S), отделяют от раствора и направляют на установку для обжига пиритов на заводе «Окаяма» где содержание железа доводят до 67%. Конечный раствор, содержащий 70 г/л Zn и 60 г/л H_2SO_4, перерабатывают в основном цинковом производстве.

Гетит-процесс основан на разложении феррита цинка серной кислотой при атмосферном давлении с выводом железа из раствора в виде легкофильтруемого соединения гетита FeO·OH. Процесс состоит из следующих операций: высокотемпературного выщелачивания цинковых кеков, восстановления трехвалентного железа, нейтрализации, окисления и осаждения железа в виде гетита.

Цинковые кеки выщелачивают отработанным .цинковым электролитом в течение 6-8 ч при 95 °С до остаточного содержания серной кислоты 50 г/л. При этом получают свинцово-серебряный кек (25% Pb, 3-4% Zn) и цинковый раствор, в котором железо восстанавливают сульфидным цинковым концентратом. Полученный при этом кек (20% Zn; 50% S) направляют на обжиг, а раствор (20 г/л H_2SO_4, 20-30 г/л Fe^{2+}, 1 г/л Fe^{3+}) нейтрализуют цинковым огарком до остаточного содержания кислоты 3 г/л.

После сгущения кек от нейтрализации раствора подвергают в начале процесса высокотемпературному выщелачиванию, а раствор поступает на окисление железа и осаждение гетита. Эту операцию проводят в течение 6 ч с помощью кислорода воздуха и огарка при 90-95 °С и pH=1,5÷2,5. После фильтрации и промывки гетитный осадок, содержащий до 50% Fe и 3-4% Zn, направляют в отвал, а раствор на нейтральное выщелачивание в основное производство. Извлечение цинка и кадмия, по данным работы опытной установки, составляет 80%, а меди 70%.

Преимущества гетит-процесса: легкая фильтруемость осадка (500-100 кг·ч/м^2), возможность использования стандартного оборудования, материалов гидрометаллургического цинкового производства, максимальное обогащение свинцового кека и гетитового осадка основными элементами − свинцом и

железом соответственно, а также хорошая очистка растворов от примесей мышьяка, сурьмы, германия, индия и фтора.

Наибольшее распространение на зарубежных предприятиях получил ярозит-процесс. В настоящее время мощность заводов, использующих ярозит-процесс для переработки цинковых кеков, составляет более 50% от мощности цинкэлектролитных заводов капиталистических и развивающихся стран. Этот процесс основан на удалении железа из растворов выщелачивания в виде нерастворимых двойных сульфатов трехвалентного железа и щелочных металлов (натрия, калия или аммония). Общая формула этих соединений А $Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$, где А − К, Na, NH_3.

В общем виде технологические операции ярозит-процесса можно представить следующим образом. Исходный материал − цинковый кек или обожженный концентрат − выщелачивают при высокой температуре (90-95 °С) и кислотности (начальная 180-200, конечная 40-60 г/л) в течение 4-5 ч. При этом ферриты цинка, кадмия, меди, а также соединения мышьяка и сурьмы разрушаются и в раствор одновременно с ними переходит большое количество железа, преимущественно в виде трехвалентного. Образующийся сульфат трехвалентного железа способствует окислению сульфида цинка и переходу его в раствор. Таким образом, в процессе выщелачивания имеют место две основные реакции:

$$ZnO \cdot Fe_2O_3 + 4H_2SO_4 = ZnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O;$$

$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2\,FeSO_4 + S.$$

После окончания выщелачивания твердый остаток, состоящий в основном из нерастворимых соединений свинца и породообразующих минералов, отделяют от раствора.

Следующая операция состоит в осаждении железа из раствора в виде ярозитного осадка. Для этого требуется перевести все железо в трехвалентную форму, добавить в раствор соединения калия (натрия или аммония), снизить кислотность до pH = 1,5 и поддерживать ее до полного осаждения железа. Так как снижение кислотности раствора с 40-60 г/л до pH = 1,5 осуществляется путем добавки цинкового огарка, то для того чтобы не терять с ярозитным осадком цинк, на практике

поступают следующим образом. Сначала нейтрализуют раствор огарком до кислотности, при которой еще не начинается осаждение ярозита, нерастворившийся огарок отделяют от раствора и направляют в оборот, а затем ведут осаждение ярозита добавками солей щелочных металлов или аммония, нейтрализуя выделяющуюся при этом гидролизную кислоту небольшим количеством огарка. Поскольку избежать применения избытка огарка в этой операции не удается, образующийся ярозитный кек приходится подвергать последующему довыщелачиванию или кислотной промывке для извлечения из него цинка.

Наиболее совершенная технологическая схема ярозит-процесса применяется на заводе «Эйтрхейм» (Норвегия).

На этом предприятии высокотемпературное выщелачивание цинковых кеков проводят при 90 °С в четырех оборудованных подогревателями баках емкостью 45 $м^3$ каждый и конечной кислотности раствора 40-60 г/л. После этого пульпа поступает в сгуститель. Свинцово-серебряный кек фильтруют и промывают на барабанных фильтрах. Верхний слив сгустителя поступает на предварительную нейтрализацию (до 10 г/л H_2SO_4), осуществляемую с целью более полного извлечения свинца и серебра. Кек от этой операции возвращается в начало процесса, а раствор поступает на осаждение ярозита.

Для осаждения ярозита к раствору добавляют нейтрализующий материал (огарок в виде пульпы) с целью поддержания pH = 1,5 при гидролизе ярозитов и вводят аммиак для образования соединения $(NH_4)_2 \cdot Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$. После осаждения ярозита в баках емкостью 45 $м^3$ с мешалками пульпу перекачивают в сгустители, нижний слив которых смешивают с отработанным цинковым электролитом, выщелачивают при кислотности 40 г/л и повторно сгущают.

Осадок ярозита, обработанный кислотой и промытый противоточной декантацией в сгустителе, фильтруют в две стадии на барабанных фильтрах. Верхний слив кислотной обработки осадка возвращают на предварительную нейтрализацию. Сквозное извлечение цинка на этом заводе после внедрения ярозит-процесса составляет не менее 95%. В ярозитовом осадке содержится примерно 3% Zn.

На большинстве зарубежных предприятий, использующих ярозит-процесс, предпочитают включать его непосредственно в

основную гидрометаллургическую схему производства цинка. Например, после нейтрального выщелачивания огарка пульпу сгущают и нижний слив выщелачивают в горячем отработанном цинковом электролите. После отделения свинцово-серебряного остатка из раствора осаждают железо в виде ярозита и возвращают его на нейтральное выщелачивание.

На Лениногорском заводе цинковые кеки состава, %: Zn 18-22; Cu 1,4-1,8; Cd 0,2-0,24; Pb 4-4,5; Fe 20-24; As 0,05-0,06; Sb 0,04-0,06; SiO_2 8-12, подвергают высокотемпературному выщелачиванию (90 °С) в течение 5-6 ч раствором серной кислоты. При этом феррит цинка растворяется на 90-94 %, феррит меди на 95-97%, феррит кадмия на 97-98% и сульфид цинка на 70-80%. После отделения свинецсодержащего остатка кислый раствор нейтрализуют свинцово-цинковыми возгонами до кислотности, исключающей возможность осаждения трехвалентного железа. При этом получают более богатый свинцовый кек и почти нейтральный раствор, из которого железо осаждают в виде ярозита путем добавок поташа K_2CO_3.

После отделения железистого кека, в который переходит до 90% Sb и As, проводят гидролитическую очистку цинкового раствора от оставшихся примесей путем осаждения и окисления диоксида железа в форме гидроксосульфатов и гетита. После гидролитической очистки полученные растворы по содержанию мышьяка, сурьмы, марганца, фтора, хлора и других элементов почти не отличаются от растворов основного рудного цикла и направляются на дальнейшую очистку от никеля и кобальта вместе с ними.

Освоение в полном объеме гидрометаллургического способа переработки цинковых кеков обеспечивает извлечение из цинковых концентратов, %: 96-97 Zn и Cd в чушковый металл, 90 Cu в медный кек, 94-97 Pb, Au и Ag в свинцовые остатки.

Технология гидрометаллургической переработки цинковых кеков, осуществленная на Алмалыкском цинковом заводе, имеет некоторые отличия от рассмотренной выше. Во-первых, совмещение операций высокотемпературного выщелачивания кека и нейтрализация избыточной кислоты перед осаждением ярозита свинцово-цинковыми возгонками. Во-вторых, селективное осаждение индия из железосодержащего раствора при низких значениях pH (например, при pH = 3). С этой целью

трехвалентное железо предварительно восстанавливают сульфидным цинковым концентратом до двухвалентного (реакция, обратная той, что протекает при выщелачивании сульфида цинка из исходного кека). Получаемый при этом твердый остаток (цинко-серный кек) возвращается на обжиг совместно с концентратом. В-третьих, использование для нейтрализации гидролизной кислоты, выделяющейся при осаждении ярозита, цинковых возгонов (оксида цинка).

Хранение ярозитового осадка, представляющего собой тонкодисперсный и в известной мере токсичный материал, является довольно сложной проблемой. В настоящее время в Лениногорске и Алмалыке ярозитовый осадок сбрасывают в хвостохранилища обогатительных фабрик.

Контрольные вопросы:

1 Отличие пирометаллургических и гидрометаллургических методов переработки цинковых кеков
2 Основы Гетит-процесса
3 Чем выщелачивают цинковые кеки?
4 Основы ярозит-процесса
5 Технология гидрометаллургической переработки цинковых кеков

Список использованной литературы:

1 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

2 Шевко В.М. Физико-химические основы и технология переработки бедных шлаков цветной металлургии хлоридной продувкой / Шевко В.М., Айткулов Д.К. - Алматы : Ғылым, 1996. - 202 с.

3 Малоотходные процессы и охрана окружающей среды в металургии редких металлов. - М. : Металлургия, 1991. - 160 с.

4 Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Часть 1- Алма-Ата: Наука, 1980.-272с.

5 Ласпорин Б.И., Громов Б.В. , Цыганков А.П., Сенин В.И. Безотходная технология в промышленности - М: Строиздат 1986-160стр.

6 Кафаров. Принципы создания безотходных химических производств. Москва.1982.

Лекция 11. Комплексная переработка красных шламов глиноземного производства.

1. Характеристика промпродуктов глиноземного производства.

2 Комплексная технология переработки красных шламов с получением чугуна.

3 Переработка красных шламов по технологии последовательный и параллельный варианты Байер-спекания.

По своему физическому состоянию эти красные шламы глиноземных заводов представляют собой тонкодисперсную влажную массу, накапливаемую на шламовых полях. Шламы имеют различный химический состав в зависимости от характера бокситов. Выход их также определяется в основном содержанием глинозема в исходном сырье. Примерный состав красных шламов следующий, %: 33,4 $Fe_{общ}$; 3,4 FeO; 7,6 SiO_2; 13,10 Al_2O_3; 9,8 CaO; 3,96 TiO_2; 0,54 S; 0,31 P; 0,17 V_2O_5; 2,0 (Na_2O+K_2O).

После соответствующей подготовки красные шламы могут быть в принципе переработаны на чугун и глиноземистый шлак в доменных, электродоменных и дуговых электропечах. По разработанной схеме исходный материал с высокой степенью влажности (текущего производства) подсушивали во вращающейся печи или после фильтрации смешивали с горячим возвратом от агломерации.

Затем для окускования шлама и удаления из него серы шлам агломерировали с добавкой 5-6% коксика. Как показало исследование, агломерат получался хорошего качества с высокой восстановимостью. Плавку агломерата проводили в низкошахтной электропечи мощностью 50 кВА. Наряду с передельным чугуном, содержащим, %: 0,4-0,9 Ti; 0,1-0,17 V и 1 P, получали глиноземистый шлак с содержанием 33-34% Al_2O_3

при отношении Al_2O_3:SiO_2= 1,6÷1,7.

В дальнейшем передельный чугун перерабатывали на литейный, а глиноземистый шлак подвергали спеканию с содой и известняком при 1100-1150 ^oC для последующего извлечения из него глинозема. Согласно произведенным расчетам, по этой схеме из 1 т красного шлама получали 0,33 т чугуна, 0,12 т глинозема и 0,44 т белитового шлама (или 0,8 т цементного клинкера).

Однако, как показали экономические исследования комплексной переработки красных шламов, плавка их в доменных, электрошахтных или дуговых электропечах связана с предварительной дорогостоящей подготовкой и требует больших капитальных и эксплуатационных затрат. Экономически более эффективной представляется технологическая схема переработки влажных шламов в двух вращающихся печах, из которых первая печь служит для сушки и восстановления шлама, а вторая выполняет роль плавильного агрегата.

Испытания технологической схемы комплексной переработки красных шламов во вращающихся печах проведены на опытной установке с красными шламами Уральского алюминиевого завода следующего состава, %: 30-35 Fe; 11-14 $A1_2O_3$; 5-7 SiO_2; 5-12 CaO; 3-4 TiO_2; 0,8-1,0 P_2O_5; 2-3 Na_2O; 25 H_2O. В качестве флюса использовали известняк с содержанием 53,3% CaO. Восстановителем служит коксовая мелочь.

Установка состояла из двух вращающихся печей: первая длиной 12 м и диаметром 1,2 м, вторая с размерами соответственно 3,8 и 1,2 м. Обе печи были оборудованы горелками для сжигания жидкого топлива. Первую печь футеровали шамотным кирпичом, на второй испытывали различные виды футеровки: шамотную, углеродистую, хромомагнезитовую.

Подготовленную влажную шихту загружали в первую печь, где производили сушку шлама и восстановление оксидов железа при температуре 900-1000 °С. Нагретая и восстановленная шихта по переточной трубе поступала непрерывно во вторую печь, в которой поддерживали температуру 1300-1350 °С, чтобы обеспечить эффективное разделение чугуна и шлака и в то же время не допустить перехода высокоосновного шлака в жидкое состояние.

В результате переработки шлама получали передельный чугун, содержащий 2,9-4,9% C; 0,4-0,9% Si; 0,16-0,82% P; от следов до 0,9% S; от следов до 0,04% Ti, и саморассыпающийся глиноземистый шлак в виде шаровидных окатышей диаметром до 100 мм.

Наряду с этим опробованы способы прямого использования бокситовых шламов в производстве кирпича в качестве корректирующей добавки при получении портландцемента, для упрочнения железорудных офлюсованных агломератов, а также в производстве шлакового литья, бетонов, керамики, дорожных покрытий и т. д. Успешное внедрение этих способов будет в значительной мере зависеть от подготовки красных шламов на глиноземных заводах, т. е. от организации фильтрации и сушки шламов.

При комплексной переработке нефелинового сырья белитовые шламы перерабатываются на портландцемент в одном из переделов общей технологической схемы глиноземного производства. Однако это не единственный путь рационального использования нефелиновых шламов. Возможность более широкого применения нефелиновых шламов в различных отраслях промышленности определяется комплексом физических и химических свойств, вытекающих из природы этого материала.

Наличие в составе нефелинового шлама двухкальциевого силиката в качестве основного минерала является определяющим фактором для использования шлама как одного из компонентов шихты для производства портландцемента. Сырьевая смесь обычно в соотношении: 50-55% белитового шлама, 40-45% известняка, 3-5% огарков, 3-5% боксита (четырехкомпонентная смесь). С целью интенсификации производства цемента пришлось отказаться от такой смеси и перейти на двухкомпонентную шихту, состоящую из известняка (50-60%) и белитового шлама (40-50%).

Другим направлением использования нефелинового шлама является применение его при производстве кислотоупорного цемента в качестве заменителя кремнефтористого натрия, так как шлам может выполнять ту же роль инициатора (ускорителя твердения), что и кремнефтористый натрий. Белитовый шлам можно использовать также в качестве мелкого заполнителя для приготовления легкого и конструктивно облегченного бетона при

производстве стойких к щелочам бетонов, для приготовления строительных растворов и материалов типа шлакоблоков.

Изучена возможность использования нефелинового шлама в качестве одного из компонентов при приготовлении цементных композиций для укрепления грунтов. В частности, рекомендуется смесь, состоящая из 55-85% нефелинового шлама, 15-45% извести и 15-20% гипса, в зависимости от типа укрепляемых грунтов. Специфический гранулометрический состав и пористость нефелинового шлама позволяют использовать его в качестве дренирующего слоя дорожной одежды, обеспечивающего высокий коэффициент фильтрации наряду с хорошими физико-механическими свойствами и морозостойкостью.

Нефелиновый шлам может служить составляющей огнеупорных масс при производстве жаропрочного бетона, для получения легковесного теплоизоляционного материала, а также для производства традиционных огнеупоров, например периклазобелитовых. Перспективным направлением использования нефелинового шлама является применение его в качестве компонента шихт в производстве стекла и ситаллов (типа шлакоситаллов).

Инициирующие свойства шлама позволяют с успехом использовать его в литейном деле при изготовлении литейных форм для чугунного и стального литья. Известны и вяжущие композиции для изготовления литейных форм на основе белито-гипсовой смеси.

Из других областей использования нефелинового шлама можно назвать применение его в качестве неорганического сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых цветных металлов; в виде тонкодисперсного наполнителя в технологии пластмасс, красок, бумаги; в качестве реагента, обеспечивающего твердение ряда материалов специального назначения (клей, мастики, шлаковата); для известкования кислых почв в сельском хозяйстве и т. д.

В зависимости от местных условий на основе технико-экономических расчетов можно выбрать один из названных путей использования нефелинового шлама. Во всех случаях прекращение сброса его в отвал имеет большое значение для охраны природы.

Сырьевая база глиноземной промышленности Казахстана в дальнейшем будет представлена некондиционными бокситами Аятского, Белинского, Восточно-Аятского, Краснооктябрьского, Варваринского, Туансерского и других месторождений, значительно отличающихся от тургайских по химическому и вещественному составам и характеризующихся повышенным содержанием железа, в частности сидерита, кремнезема и органических веществ. Вместе с тем содержание малых примесей в рудах этих месторождений близко к тургайским.

В настоящее время известны различные способы переработки алюминийсодержащего сырья для получения глинозема и других продуктов. Однако в современном производстве глинозема пользуются щелочными способами, которые условно можно разделить на: способ Байера, способ спекания и комбинированный (способ Байер-спекание параллельный и Байер-спекание последовательный).

Изучение вещественного состава алюминийсодержащего сырья и распределение ценных составляющих, в частности галлия, ванадия, фтора, фосфора, рубидия и цезия по продуктам, полупродуктам и отходам производства, является актуальной задачей, представляет научное и практическое значение. Исследование этого вопроса позволит выявить места концентрирования и потерь элементов в различных продуктах, определить их количество с точки зрения целесообразности попутного извлечения и, наконец, в целом решить проблему комплексного использования этого вида сырья.

Для переработки тургайских и североуральских бокситов применяют комбинированные щелочные способы соответственно последовательный и параллельный варианты Байер-спекания.

В процессе выщелачивания бокситов соединения галлия, ванадия, фтора и фосфора в основном количестве переходят в алюминатный раствор ветви Байера. В процессе декомпозиции алюминатных растворов осаждение фтора, фосфора и ванадия с гидроксидом алюминия происходит лишь в незначительной степени, а соосаждение галлия достигает 50% и более от поступления с бокситом.

В процессе упаривания маточных растворов выделяется сода, в которой концентрируются соединения фтора, а раствор является оборотным и используется для выщелачивания свежих

порций боксита.

При многократном обороте алюминатных растворов отмечается значительное накопление в них малых примесей. Если учесть, что при современном уровне производства глинозема получаются громадные количества алюминатных растворов, извлечение из них ценных составляющих приобретает актуальное значение.

Промышленными источниками для получения галлия, ванадия и фосфора являются маточные и оборотные растворы ветви Байера, а для извлечения фтора − оборотная сода.

При последовательном и параллельном вариантах способа Байер-спекание при выщелачивании спеков образуется незначительное по сравнению с процессом Байера количество растворов, причем в них переходят лишь соединения галлия, а остальные компоненты − ванадий, фосфор и фтор − выводятся из процесса с отвальным шламом и отходящими газами печей спекания.

Контрольные вопросы:

1 Химический состав красных шламов

2 Сырьевая база глиноземной промышленности Казахстана

3 Способ Байер-спекания параллельный и последовательный

4 Что является промышленными источниками для получения галлия, ванадия и фосфора?

Список использованной литературы:

1 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

2 Шевко В.М. Физико-химические основы и технология переработки бедных шлаков цветной металлургии хлоридной продувкой / Шевко В.М., Айткулов Д.К. - Алматы : Ғылым, 1996. - 202 с.

3 Малоотходные процессы и охрана окружающей среды в металургии редких металлов. - М. : Металлургия, 1991. - 160 с.

4 Ласпорин Б.И., Громов Б.В. , Цыганков А.П., Сенин В.И. Безотходная технология в промышленности - М: Строиздат 1986-160стр.

5 Кафаров. Принципы создания безотходных химических производств. Москва.1982.

6 Б.М.Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988, 288 с.

7 Э.А.Туркебаев, Г.Х.Садыков Комплексное использование сырья и отходов промышленности.- Алма-ата: Казахстан, 1988, 140 с.

8 Ужкенов, Б.С. Техногенные минеральные образования предприятий горнопромышленного производства, возможности их использования и геолого-экономическая характеристика (техногенные месторождения полезных ископаемых) / Б. С. Ужкенов, С. К. Каюпов. - Алматы : РГП "ИАЦ ГМР РК ", 2005. - 103 с.

Лекция 12. Извлечение цветных металлов из промышленных растворов алюминиевого производства.

1 Физико-химические основы цементации галлия на галламе алюминия.

2 Технология осаждения ванадия из маточных растворов.

Комплексная переработка нефелинов включает спекание известково-нефелиновой шихты и выщелачивание спека оборотным содово-щелочным раствором. Из обескремненного раствора выделяется гидроксид алюминия путем карбонизации газами, содержащими диоксид углерода. Карбонатный раствор подвергают политермическому упариванию, в результате чего выделяются сода, поташ и другие соединения.

В процессе выщелачивания нефелинового спека из малых примесей в раствор в основном количестве переходят соединения галлия, рубидия и цезия. При карбонизации таких растворов большая часть галлия соосаждается с гидроксидом алюминия на стадии, когда концентрация Al_2O_3 в растворе достигает 4-6 г/л. Рубидий, цезий и остальное количество галлия в процессе

политермического упаривания и охлаждения содовых растворов накапливаются в маточных поташных растворах, причем в зависимости от глубины выделения поташа.

Промышленным источником для получения галлия, рубидия и цезия при переработке нефелинов способом спекания являются маточные поташные растворы, а также алюмокарбонатные осадки 2-й стадии карбонизации содово-щелочных растворов.

Содержание ценных малых примесей в полупродуктах переработки алюминийсодержащего сырья весьма значительно. Поэтому извлечение их имеет большое практическое значение как с точки зрения комплексности использования этого вида сырья, так и улучшения технико-экономических показателей основного глиноземного производства.

При разработке того или иного способа получения галлия, ванадия, фтора, фосфора, рубидия и цезия из полупродуктов глиноземного производства необходимо было учитывать, что вопрос извлечения этих малых примесей должен решаться не как самостоятельный, а связанный и подчиненный основному вопросу − производству глинозема. И следовательно, способ получения их не должен в значительной степени нарушить технологию производства основного продукта − глинозема.

Для разработки научных основ и технологии получения ценных элементов, а также ее совершенствования выполнен большой комплекс физико-химических и технологических исследований.

Исследование процесса цементации ионов галлия и примесных компонентов из щелочных растворов проведена для определения закономерностей этого процесса.

Цементация галлия галламой алюминия основана на разности нормальных потенциалов для систем:

$Al/H_2AlO_3^-$ = −2,35 В и $Ga/H_2GaO_3^-$ = −1,22 В.

Соответственно значению указанных потенциалов галлат-ионы восстанавливаются до металлического состояния, алюминий при этом переходит в раствор.

Восстановление ионов галлия алюминием из щелочных растворов относится к числу сложных реакций, в которых цементируемый металл находится в виде аниона − галлат-иона.

Более того, основная реакция сопровождается выделением водорода.

Этот процесс в общем виде можно охарактеризовать двумя сопряженными реакциями:

$$Na[Ga(OH)_4]+Al = Na[Al(OH)_4] + Ga.$$

С учетом выделения водорода

$$NaOH + Al + 3H_2O = Na[Al(OH)_4] + 3/2H_2$$

процесс цементации галлия галламой алюминия описывается суммарным уравнением

$$Na[Ga(OH)_4] + 2Al + NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + Ga + 3/2H_2.$$

Процесс цементации галламой алюминия протекает по гомогенно-электрохимическому механизму, в соответствии с которым восстановительные (катодные) и окислительные (анодные) процессы совмещаются на одной однородной поверхности при полной ее изопотенциальности. При этом предполагается, что существуют мгновенные «катоды» и: «аноды», которые распределяются статистически беспорядочно, меняясь местами во времени.

Однако это только одна, специфическая сторона процесса цементации − контактного восстановления ионов металла, протекающего на поверхности раздела фаз металл-раствор.

Поскольку любой электрохимический процесс является многостадийным, в котором немаловажное место занимает собственно электрохимическая реакция, в раскрытие механизма цементации значительный: вклад может внести исследование окислительно-восстановительной реакции между элементами пары $Me^+ - Me^-$.

Способ получения галлия цементацией галламой алюминия от момента его изобретения был сравнительно быстро реализован в промышленности. Однако многие вопросы, касающиеся различных аспектов этого процесса, оставались недостаточно исследованными. Практическое применение способа цементации

галламой алюминия вызвало необходимость выявления характеризующих его закономерностей и факторов, влияющих на его показатели, с целью совершенствования этого высокоэффективного процесса.

Способы извлечения галлия цементацией галламой алюминия и электролизом на жидком галлиевом катоде разрабатывались применительно к полупродуктам переработки бокситового и нефелинового сырья.

В последние годы проведен большой комплекс работ по усовершенствованию технологии извлечения галлия из смеси оборотных и маточных растворов ветви Байера, маточных содовых и маточных поташных растворов. Основная часть этих разработок внедрена в новых цехах по производству галлия на Павлодарском алюминиевом заводе (ПАЗ), Бокситогорском глиноземном заводе (БГЗ) и головном предприятии Пикалевского производственного глиноземного объединения (ГП ППГО), а также на промышленных установках по получению галлия на Уральском и Волховском алюминиевых заводах (УАЗ и ВАЗ), Ачинском глиноземном комбинате (АГК).

Совершенствование промышленной схемы извлечения галлия из смешанных алюминатных растворов и ее внедрение в редкометальном цехе ПАЗ

Ранее производство галлия на заводе было организовано в опытно-экспериментальном цехе на опытно-промышленной установке. Выполненный большой комплекс исследовательских работ по уточнению режимов очистки смешанных растворов от примесей и цементации галлия галламой алюминия позволил значительно интенсифицировать технологические процессы получения галлия на ПАЗ.

Оборотный раствор ПАЗ поступает в цех редких металлов при температуре 95-105 °С. Очистку этих растворов от серы, сульфатов и органических веществ проводят путем их охлаждения до 65-75°С, осадок кристаллизации примесей отделяют от раствора фильтрацией и оборотный раствор после очистки смешивают с маточным раствором (40-42 °С) до концентрации $Na_2O_{общ}$=210±5 г/л.

Очистку смешанных растворов от соединений ванадия и подобных элементов осуществляют путем стадийного охлаждения и кристаллизации ортованадатов натрия и других

примесей. Очищенный смешанный раствор в среднем содержит (г/л): V_2O_5 − 0,097; P_2O_5 − 0,064; Ga − 0,315; Fe_2O_3 − 0,012; $S_{общ}$ − 1,78, S_{S2O3} − 0,52; F − 1,2; Cr_2O_3 − 0,058; Al_2O_3 − 0,068; Mo − 0,082; Zn − 0,002; Pb − 0,03; Cu − 0,01; Mn − 0,005; $C_{орг}$ − 4,66.

Для извлечения галлия из очищенных смешанных растворов смонтировано 39 аппаратов-цементаторов полезной емкостью 2,5 $м^3$ раствора каждый. Цементаторы расположены каскадно по 3 аппарата в батарее. Скорость протока раствора через цементаторы равна 30-33 $м^3$/сут. Вес галлия − основы цементирующего сплава − составляет в каждом цементаторе 60 кг, содержание алюминия в галламе − 0,2÷0,4 мас.%. Продолжительность цементации до разгрузки аппаратов увеличена до 12 сут, что значительно снизило выход шлама. При разгрузке цементатора металлический галлий вместе со шламом извлекают с помощью вакуумной системы, а затем на гидравлическом фильтр-прессе отделяют шлам от галлия.

Процесс цементации галлия галламой алюминия характеризуется реакцией межфазового обмена на границе «галлама алюминия − раствор» и в значительной степени зависит от гидродинамического режима перемешивания раствора и галламы. В связи с этим с увеличением интенсивности вращения мешалки со 105 до 115 об/мин повышается производительность цементатора на 70 г галлия в сутки и снижается выход галлия в шлам с 36,5 до 30,7%.

Для получения галлия на Пикалевском предприятии разработано два способа: непосредственное извлечение галлия из маточных поташных растворов и с предварительным концентрированием галлия методом двухстадийной карбонизации.

Применение того или иного варианта технологии определяется составом раствора. При переработке относительно чистых по содержанию примесей растворов используют способ непосредственного извлечения галлия из них цементацией галламой алюминия, при повышенном количестве примесей − метод с двухстадийной карбонизацией.

Первая схема технологии получения галлия включает такие основные операции, как подготовку маточного поташного раствора, цель которой − получение каустического модуля в растворе не ниже 3, при этом концентрация $Na_2O_{ку}$

предпочтительна более 80 г/л, и извлечение галлия из полученного раствора цементацией галламой алюминия.

Технологический режим корректировки маточного поташного раствора производственным каустическим раствором включает смешение их в соотношении, обеспечивающем в смешанном растворе $\alpha_{ку}$ − 3-4,5. Откорректированный раствор отстаивают в течение 2-5 сут.

При добавлении каустического раствора к маточному поташному раствору в последнем снижается плотность и вязкость, что улучшает отстаивание имеющихся в растворе мелкодисперсных форм соединений железа и других примесей.

Схема внедрена в производство галлия цементацией галламой алюминия при непрерывном потоке раствора через ряд последовательно расположенных цементаторов. Скорость протока раствора через три аппарата-цементатора 20-22 $м^3$/сут. Извлечение галлия (при концентрации галлия в исходном растворе 0,47-0,52 г/л) в среднем составляло 45-50%, расход алюминия 14 г на 1 г восстановленного галлия, а производительность цементатора достигала 66-68 г галлия в час; выход галлия в шлам − 116-160%.

Вследствие резкого изменения состава маточных растворов повысилось содержание примесей (соединения серы, железа, молибдена, органические вещества и др.) и ухудшились технико-экономические показатели процесса цементации галлия. Извлечение галлия непосредственно из таких растворов цементацией галламой алюминия оказалось нецелесообразным. Поэтому был предложен новый вариант технологической схемы извлечения галлия из маточных поташных растворов методом концентрирования галлия в осадке алюмогаллокарбонатов.

Технология предусматривает разбавление маточных растворов водой до содержания в разбавленном растворе 180-220 г/л $Na_2O_{общ}$, первую стадию карбонизации, проводимую с целью выделения основной части гидроксида алюминия в осадок и осуществляемую нейтрализацией раствора углекислым газом до содержания 10-15 г/л $Na_2O_{ку}$, и вторую стадию карбонизации, предназначенную для концентрирования галлия в алюмокарбонатном осадке (АКО) и очистки галлийсодержащего концентрата от примесей соединений серы, хрома, ванадия, молибдена и других элементов.

С целью более глубокого осаждения галлия из раствора в концентрат бикарбонатные растворы второй стадии нейтрализуют маточным поташным раствором, или раствором первой стадии карбонизации, или их смесью до содержания 0-2 г/л $NaHCO_3$.

После разделения пульпы фильтрацией концентрат галлия (0,96-0,76% Ga) растворяют в производственном каустическом растворе, содержащем 230-250 г/л $Na_2O_{ку}$, а раствор, полученный после растворения концентрата (содержание галлия 1,5-2,0 г/л), направляют на извлечение галлия цементацией галламой алюминия.

Цементацию галлия из обогащенных растворов осуществляют в аппаратах-цементаторах рабочей емкостью 3 $м^3$ раствора в периодическом режиме при условии 2-3-кратной замены отработанного раствора на исходный и использовании одной и той же основы цементирующего сплава. Температура раствора 60-64 °С, содержание алюминия в галламе 0,7 мас.%, вес галлия − основы цементирующего сплава − 70 кг, Расход алюминия 9-10 кг на 1 кг восстановленного галлия. Выход галлия в шлам находился в пределах 18-24%. Производительность цементаторов достигала 160-200 г галлия в час.

Извлечение галлия по операциям составило: на первой стадии карбонизации − 86,8%, на второй − 62,5%, на второй стадии карбонизации и нейтрализации бикарбонатного раствора − 81,8%, при цементации галлия галламой алюминия − 88,8%. Общее извлечение галлия из маточных поташных растворов в обогащенный раствор составило 71%, а в черновой галлий − 63,0%.

Исследования основных процессов технологии, проведенные ранее, позволили разработать новые технологические схемы для извлечения соединений ванадия из алюминатных растворов, по которым можно получать как технический оксид ванадия, так и оксид ванадия реактивных сортов.

Схемы включают новые способы кристаллизации солей ванадия из алюминатных растворов, способы очистки ванадийсодержащих растворов от примесей фосфора, фтора и других элементов. Предложено проводить кристаллизацию аммонийных ванадатов в присутствии соединений фосфора. Разработан новый способ переработки технических аммонийных

ванадатов с получением поливанадатов аммония. Исследования этих процессов позволили испытать и внедрить в производство на ПАЗ вначале технологию получения технического оксида ванадия на промышленной установке в опытно-экспериментальном цехе, а затем технологию получения пентоксида ванадия реактивных марок в цехе редких металлов ПАЗ.

В процессе кристаллизации, сгущения и фильтрации ванадиевых солей полученные концентраты содержали от 8,2 до 17,8% V_2O_5. Общее ее извлечение в концентрат достигало 69-73%. Средний состав ванадиевых концентратов (%): V_2O_5 − 13,0; P_2O_5 − 6,8; $A1_2O_3$ − 12,0; $Na_2O_{общ}$ − 40,6; Na_2CO_3 − 7,0.

Такие концентраты растворяли в промводах от промывки фосфатных шламов с получением растворов, содержавших 30-35 г/л V_2O_5. Очистку растворов от фосфора проводили с применением алюмината натрия при нейтрализации серной кислотой до pH ~7. Алюминатный раствор вводили из расчета весового соотношения Al_2O_3/P_2O_5, равного 1,3. Раствор после очистки содержал 30 г/л V_2O_5 и 0,08 г/л P_2O_5, в осадках фосфатов алюминия их было соответственно 2-3 и 25%. Степень извлечения P_2O_5 из раствора в осадок составила 99,6%, а потери ванадия − 5,3%.

Очищенный ванадийсодержащий раствор нагревали до 95 °С и нейтрализовали до pH 3 технической серной кислотой, затем его доводили до температуры кипения и выдерживали при непрерывном перемешивании 5-7 ч. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячей водой и плавили в отражательной печи при 700-750°С

Полученный плавленый оксид ванадия содержал (%): V_2O_5 − 84; P_2O_5 − 0,08; Na_2O − 9. Общее извлечение ванадия в оксид по схеме составило 57% от его содержания в исходном растворе.

Внедрение новой технологии получения оксида ванадия марки «ч.» осуществлено в отделении производства пентоксида ванадия в цехе редких металлов ПАЗ. В процессе освоения была разработана и предложена новая рациональная технологическая схема.

Предложенная схема включает ряд новых разработок:

− кристаллизацию ванадиевых концентратов из смеси маточного и оборотного растворов;

− осаждение фтора и части фосфора из растворов алюминатом натрия при нейтрализации их до pH 7-8;

− кристаллизацию метаванадата аммония из раствора в присутствии солей фосфора;

− гидролитическое разложение пульпы метаванадата аммония.

В процессе кристаллизации из смешанных растворов получены ванадиевые концентраты с содержанием, %: 15-19 V_2O_5; 10-12 P_2O_5; 3-6 F; 40-50 Na_2O; 6-10 Al_2O_3. Исключение специальной операции глубокой очистки растворов от соединений фосфора позволило значительно упростить схему и снизить потери ванадия с осадками фосфата, а также исключить затраты на этот передел.

Разработанный и внедренный в производство прием гидролиза метаванадатной пульпы с концентрацией 90-130 г/л V_2O_5 резко повысил производительность этого передела и позволил в результате получать оксид ванадия требуемого качества при снижении потерь ванадия с растворами после гидролиза.

Контрольные вопросы:

1 Комплексная переработка нефелинов.

2 Процесс цементации галламой алюминия.

3 Цементация галлия из обогащенных растворов.

Список использованной литературы:

1 Шевко В.М. Физико-химические основы и технология переработки бедных шлаков цветной металлургии хлоридной продувкой / Шевко В.М., Айткулов Д.К. - Алматы : Ғылым, 1996. - 202 с.

2 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

4 Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Часть 1- Алма-Ата: Наука, 1980.-272с.

5 Ласпорин Б.И., Громов Б.В. , Цыганков А.П., Сенин В.И. Безотходная технология в промышленности - М: Строиздат 1986-160стр.

6 Кафаров. Принципы создания безотходных химических производств. Москва.1982.

8 Б.М.Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988, 288 с.

9.Э.А.Туркебаев, Г.Х.Садыков Комплексное использование сырья и отходов промышленности.- Алма-ата: Казахстан, 1988, 140 с.

12 Ужкенов, Б.С. Техногенные минеральные образования предприятий горнопромышленного производства, возможности их использования и геолого-экономическая характеристика (техногенные месторождения полезных ископаемых) / Б. С. Ужкенов, С. К. Каюпов. - Алматы : РГП "ИАЦ ГМР РК ", 2005. - 103 с.

Лекция 13. Комплексное использование медного, алюминиевого вторичного сырья.

1. Характеристика вторичного сырья медного, алюминиевого, свинцового производств.

2. Подготовка лома и отходов к комплексной переработке.

3. Технология переработки алюминиевого вторичного сырья.

4. Способы переработки медного вторичного сырья.

С развитием промышленного производства и все возрастающего потребления цветных металлов в народном хозяйстве особое место в расширении сырьевых ресурсов занимают сбор и переработка лома, отходов цветных металлов и других металлсодержащих материалов.

Использование лома и отходов цветных металлов для производства алюминиевых, медных и свинцовых сплавов позволяет экономить в год 3 млрд. кВт·ч электроэнергии и около 1 млн. т условного топлива. Объясняется это тем, что топливно-энергетические затраты на выпуск сплавов из лома и отходов

цветных металлов в 23 раза меньше при производстве алюминия и в 6 раз при производстве сплавов на медной основе, чем из рудного сырья.

Удельные капитальные вложения на создание мощностей по производству медных и алюминиевых сплавов из вторичного сырья ниже в 10 и 4 раза соответственно, чем при производстве этих сплавов из рудного сырья, а уровень рентабельности вторичной цветной металлургии в 10-12 раз выше, чем алюминиевой и почти в 7 раз выше, чем медной и свинцово-цинковой промышленностей.

Приведенные данные со всей очевидностью показывают необходимость ускоренного развития вторичной металлургии.

В настоящее время работу по вовлечению в хозяйственный оборот вторичного сырья цветных металлов проводят в двух основных направлениях: 1) сбора и переработки лома и металлических отходов цветных металлов и 2) подготовки и переработки неметаллических промышленных отходов, содержащих соединения цветных металлов.

В зависимости от источника образования лом цветных металлов состоит из деталей машин, приспособлений, двигателей, приборов, частей самолетов, кабелей, аккумуляторов, бытовых и других изделий. Он может быть весьма разнообразным и поставлен в виде отливок, поковок, штамповок, конструкционных узлов из листов, труб, прутков, профилированного проката. Как правило, в состав лома входят детали, изготовленные из различных цветных металлов, а также содержащие приделки из черных металлов и неметаллических материалов в виде запрессованных или механических соединенный частей. Отходы поставляют в виде стружки, обрези, порошков, шлаков, дроссов и т.п.

Лом и отходы цветных металлов подразделяются по физическим признакам на классы, по химическому составу − на группы и марки, по показателям качества − на сорта. В первую группу входят чистые металлы, а в последующие − их сплавы. К последней группе каждого класса отнесены низкокачественные смешанные лом и отходы алюминия, меди, никеля, цинка, олова и других металлов. Разделение лома и отходов по сортам основано на степени их засоренности, массы, габаритов и т.д. К первому сорту причисляют лом и отходы, которые можно

подвергать металлургической переработке без предварительной подготовки.

Только одно перечисление классов, групп и сортов лома и отходов цветных металлов указывает на необходимость разнообразных методов подготовки этого сырья к металлургической переработке и надежного хранения его в соответствующих складах, что и предусмотрено государственным стандартом.

Необходимость раздельной приемки и хранения лома и отходов цветных металлов очевидна. Достаточно сказать, что перемешивание различных групп и сортов приводит к снижению качества готовой продукции − вторичных металлов и сплавов или к дополнительным затратам на их очистку от примесей. Кроме того, в результате смешивания отходов образуются значительные потери цветных металлов.

Смешанные низколегированные отходы меди и ее сплавов идут на производство черновой меди; при этом с угаром и шлаками теряется значительное количество цветных металлов. По оценке специалистов, эти потери ежегодно составляют, тыс. т: Zn более 15; Cu 1,0; Pb 1,0; Sn 0,6. Переработка смешанных отходов алюминия привела к потерям цветных металлов. Расчеты показывают, что за счет улучшения качества лома и отходов, сдаваемых ломосдатчиками, повышения извлечения металлов в готовую продукцию можно получать дополнительно около 30 тыс. т цветных металлов в год.

Поэтому одной из актуальных задач является обеспечение надежного (по крайней мере под навесом) хранения лома и отходов цветных металлов как на предприятиях, осуществляющих их первичную переработку (подготовку), так и на металлургических заводах.

Совершенствование техники и технологии подготовки лома и отходов цветных металлов необходимо во всех случаях. В связи с тем, что весь материал независимо от характера товарной продукции (чушковый металл, сплавы или прокат) подвергается в большинстве случаев плавке, он должен быть предварительно рассортирован, разделен, подсушен, обезжирен, раздроблен или, напротив, спрессован в компактные пакеты и т.д. Кроме того, в процессе подготовки лома и отходов наблюдаются еще значительные потери цветных металлов. Сокращение этих потерь

возможно главным образом за счет повышения качества работы и технического уровня производства перерабатывающих предприятий.

Наиболее сложными процессами являются подготовка стружки, сортировка и разделка кабельного лома, разделка аккумуляторов, подготовка оловосодержащего лома, разделка и сортировка многокомпонентного алюминиевого лома.

Ручная сортировка. Действующими правилами предусматривается такая организация сбора и хранения лома и отходов цветных металлов у ломосдатчиков, которая должна исключать возможность смешения разнородных отходов и их загрязнение вредными примесями (алюминиевых сплавов − железом, оловянистых бронз − алюминием, латуней − свинцом и т.д.). С этой целью металлообрабатывающие станки оборудуют специальными приспособлениями, например поддонами, щитками, кожухами, препятствующими разлету отходов.

Сортировка по видам вторичного сырья имеет цель разделить лом и отходы на однородные металлы и сплавы, удалить черные металлы и неметаллические материалы; она заключается в визуальном разделении сырья по внешним признакам, производится вручную и является одной из самых трудоемких операций первичной обработки.

Электромагнитная сепарация применяется для выделения из вторичного сырья цветных металлов ферромагнитных предметов и деталей с большим количеством железных приделок. Электромагнитной сепарации подвергают стружку, лом и отходы крупностью до 450 мм, шлаки, отсевы, пылевидные отходы, а также дробленые кабель, аккумуляторный лом, высечку, штамповки и др. Для этой операции используют электромагнитные сепараторы различных типов.

Полнота выделения ферромагнитных включений зависит как от напряженности магнитного поля сепаратора, так и от крупности кусков и толщины слоя сырья, его насыпной массы, засоренности и скорости перемешивания материала.

Дроблению и измельчению подвергают легковесный негабаритный лом, статорные обмотки, корпуса электродвигателей, литейный лом и отходы, кабельные отходы и проводники тока, свинцовые аккумуляторы, стружку и др. В зависимости от размеров дробленого продукта применяют

дробильные агрегаты крупного (250-300 мм), среднего (25-30 мм) и мелкого дробления (до 3 мм). К ним относятся копровые установки, щековые, молотковые и роторные дробилки. Для тонкого измельчения используют мельницы, роторные измельчители, бегуны. Применяют также специальные пакетораздирочные и банкоразрывные машины, стружкодробилки, голтовочно-обдирочные барабаны.

Пакетирование и брикетирование используют для уплотнения легковесных лома и отходов. Пакетированию подвергают разделанный на куски лом, радиаторы, обрезь, отходы прутков, труб, кабельный лом, статорные обмотки, бытовой лом и др.

Брикетирование используют для уплотнения стружки цветных металлов перед металлургической переработкой с целью уменьшения потерь металла при плавке. На брикетирование направляют только сухую, обезжиренную и незасоренную стружку крупностью не более 100 мм.

Разделка крупногабаритного лома. Для разделки крупногабаритного лома применяют огневую и механическую резку. Огневая резка производится с помощью кислородно-газовых и кислородно-керосиновых горелок; реже используют электродуговую резку графитовыми электродами. Первые два метода отличаются низкой производительностью и вредными условиями труда. Потери металлов при этом составляют около 3%. Электродуговая резка в 3-4 раза производительнее, но при этом безвозвратные потери металлов за счет сгорания достигают 20%.

Более прогрессивным способом является механическая резка на гидравлических и пресс-ножницах. Производительность резки на гидравлических ножницах в 10 раз выше огневой резки, а потери металлов минимальные.

Разделение в тяжелых средах. Для разделения вторичного сырья этим способом в качестве утяжелителя в основном используют ферросилиций, применяют также магнетитовый концентрат. Выпускают типовые установки для сепарации автомобильного лома, на которых процесс разделения состоит из следующих операций: измельчение, классификация по крупности, гидравлическая и тяжелосредная сепарации. Вначале в восходящем потоке жидкости удаляют неметаллические

составляющие. Затем в тяжелой среде (ферросилиций) отделяют остатки резины и пластмассы, получая смесь всех металлов. На последней стадии разделяют тяжелые и легкие цветные металлы и сплавы; смесь алюминиевых сплавов выделяют в легкую фракцию, а медь, цинк и свинец − в тяжелую.

Низкотемпературная (криогенная) обработка сложного лома получает широкое распространение. Объясняется это как усложнением состава вторичного сырья, так и повышенными требованиями к качеству вторичных металлов, выполнить которые без полного разрушения связей и разделения разнородных компонентов в исходном сырье невозможно.

Сущность способа заключается в обработке лома и отходов охлаждающими агентами (жидкий азот, смесь твердого диоксида углерода с метанолом и некоторые другие жидкости). При этом изоляционные материалы, черные металлы, цинк и его сплавы становятся хрупкими и легко измельчаются. Медь и алюминий остаются пластичными. Тем самым обеспечивается возможность последующего избирательного дробления. Обработанный охлаждающими жидкостями материал дробят в молотковых и валковых дробилках, мельницах и других аппаратах. Далее дробленый материал разделяют обычными методами. Этим способом можно перерабатывать автомобильный и кабельный лом, проводники тока, электродвигатели, трансформаторы и другое вторичное сырье, содержащее железо, медь, алюминий, цинк и пластик.

Применяемые схемы принципиально различаются лишь последующими после охлаждения и дробления методами обогащения (мокрое или сухое). Производительность установок находится в пределах 10-20 т/ч.

Стружка цветных металлов составляет более 30% общего объема вторичного сырья. Особенности образования, хранения и транспортировки стружки, способствуют ее увлажнению и загрязнению различными примесями.

Далее обезжиривание и сушку стружки осуществляют в барабанных печах производительностью 1,2-4 т/ч при 300-450 °С. При этом потери металла при переработке алюминиевой стружки за счет окисления и угара составляют в среднем 3-5% и выше. Размеры потерь металла находятся в определенной зависимости от содержания смазочно-охлаждающей жидкости в стружке.

Более высокие технико-экономические показатели имеют разработанные в Англии установки фирмы «Интал», введенные в эксплуатацию наряде наших предприятий вторичной металлургии. Установки имеют барабан, состоящий из трех секций. Первая обогревается снаружи, вторая имеет тепловую шамотную футеровку, а третья секция футеровки не имеет. На первой стадии при 400-450 °С в восстановительной атмосфере происходит испарение влаги и частичное сгорание масла, на второй стадии завершается процесс сушки и на третьей материал охлаждается встречным потоком воздуха. Охлаждая стружку, воздух нагревается и поступает во вторую зону, вынося из нее пары масла и воды в первую зону и далее в камеру дожигания.

Камера дожигания выполнена в виде цилиндра и футерована шамотным кирпичом. В камере установлена топливная форсунка, которая позволяет поддерживать в ней температуру 750 °С, обеспечивающую полное сгорание масла.

В общем балансе вторичного сырья алюминий имеет наибольший удельный вес − около 45%. Алюминиевое сырье представлено тремя классами (от самолетного лома до мелкой пыли) и десятью группами. Содержание металла в сырье колеблется от 30 до 100%. Содержание легирующих компонентов и примесей изменяется в десятки и сотни раз. Такое разнообразие сырья создает значительные трудности для его переработки на товарную продукцию, удовлетворяющую требованиям государственного стандарта.

Большинство отечественных предприятий плавят лом алюминия в двухкамерных отражательных печах с прямым нагревом шихты. При существующей системе подготовки шихты извлечение металла в готовую продукцию не превышает 91-94%. При плавке неподготовленной алюминиевой стружки в этих печах (20% всего объема) извлечение еще ниже.

Вместе с тем в отечественной и зарубежной практике имеется немало примеров использования высокопроизводительных агрегатов для переработки этого вида лома и отходов, которые характеризуются более высокими показателями.

Наиболее высокопроизводительными являются шахтные печи; они же позволяют получать высокое извлечение металла и расходовать минимальное количество топлива. Высокие

показатели имеют также канальные индукционные и отражательные печи с выносным карманом.

За рубежом получили большое распространение отражательные печи емкостью 45-80 м с выносным карманом для загрузки шихты. Циркуляцию расплава в этих печах обеспечивают или специальными насосами, или за счет естественного движения расплава. В них можно с одинаковым успехом плавить и крупный лом, и стружку, так как шихта после загрузки перекрывается расплавом, что препятствует ее окислению. При качественной подготовке сырья и флюсов, применении совершенных топливо-сжигающих устройств, подогреве воздуха и шихты в отражательных печах с выносным карманом обеспечивается извлечение металла в пределах 94-97%.

Кроме этих печей, за рубежом применяют отражательные печи с наклонным подом для плавки лома с железными приделками, вращающиеся барабанные для плавки стружки и мелкой фракции шлаков, шахтные для плавки чушкового металла с добавкой лома.

Все сказанное выше относилось в основном к плавке кускового алюминиевого лома. Для плавки алюминиевой стружки широко применяют индукционные тигельные печи емкостью 6 т. Производительность печи составляет 1,55 т/ч, расход электроэнергии 550-600 кВт·ч/т, извлечение металла 95,2%.

Однако для резкого повышения технического уровня заводов, перерабатывающих вторичное сырье, содержащее алюминий, и увеличения извлечения металла необходимо ускоренное внедрение шахтной плавки лома и тигельной плавки стружки. Перспективным направлением является также переход на отражательные печи с выносным карманом.

Вторичное медьсодержащее сырье − самая сложная структурная составляющая в общем балансе лома и отходов цветных металлов. Оно занимает около 40% всех заготавливаемых ресурсов вторичного сырья (в том числе 70% лом, 25% стружка, 5% шлаки) и состоит на 30% из отходов и лома меди, на 46% из латунных сплавов, на 15% из бронзовых сплавов и 9% составляют прочие отходы.

В своей основной массе вторичное медьсодержащее сырье является полиметаллическим. В нем содержатся медь, цинк,

олово, свинец в количествах, намного превышающих концентрацию этих металлов в добываемых рудах.

Однако не все медьсодержащие отходы и лом используют рационально. На приготовление медных сплавов расходуется только около 60% общего объема вторичного сырья, свыше 30% направляют на производство черновой меди, ~ 5% на приготовление медного купороса и другой химической продукции на основе меди. Незначительная часть отходов и лома (около 1%) идет в черную металлургию для производства легированной стали и чугуна.

Максимальная экономическая эффективность использования этого сырья может быть достигнута только при условии получения товарной продукции (сплавов и проката) из всех медных отходов и лома. Для этого необходима прежде всего более совершенная сортировка и первичная подготовка медьсодержащих отходов и лома. При соблюдении указанного условия одним из путей повышения эффективности использования медьсодержащего сырья является организация выпуска подготовительных сплавов.

В настоящее время оловянной бронзы и литейной латуни, содержащие железные приделки, подвергают предварительному оплавлению в отражательной печи при 900-1100 °С в постоянной переходящей ванне металла. Через определенный промежуток времени бронза и латунь оплавляются, а железные приделки выгребаются из печи специальными гребками с помощью завалочной машины. После химического анализа чушки подготовительного сплава используют для подшихтовки при производстве марочных сплавов. Такой способ позволяет более рационально использовать значительное количество низкокачественной латуни и бронзы, но он приводит к дополнительным потерям металла из-за двойного переплава.

Для плавки латуней используют модернизированные индукционные печи. Оловянные бронзы плавят в отражательных печах, позволяющих перерабатывать практически любое сырье (крупнокусковое, окисленные отходы, шлаки, пыли), однако при этом возрастает загазованность в цехах, увеличивается расход топлива, металл получается насыщенным водородом и кислородом. Поэтому в последние годы на многих предприятиях осуществляется постепенный переход на плавку бронзы в

тигельных индукционных печах.

Комплексный характер вторичного медного сырья потребовал создания соответствующей технологии и оборудования для более полного использования всех ценных составляющих. Для этой цели на предприятии специально оборудованы шахтные печи и конвертеры.

Плавку медно-цинковых и других медьсодержащих ломов проводят с добавкой флюса и оборотного шлака в прямоугольных шахтных печах с вертикально расположенными боковыми кессонами, кессонированным колошником и газоходами. В шахте печи создается высокая температура, необходимая для перевода меди в так называемую черную медь, а летучих компонентов шихты в возгоны. Шахтные печи оснащены электроотстойниками, в которых происходит разделение черной меди и шлака. Возможность регулирования силы тока на каждом из угольных электродов обеспечила поддержание шлака в жидкотекучем состоянии и снижение содержание в нем меди на 30-40%.

Получаемая при плавке черновая медь содержит 84-86% Cu; 5-6 % Zn; 0,7-1,1% Sn и перерабатывается в конвертере с добавкой кокса на черновую медь с извлечением цинка в оксидные возгоны, а олова − в конвертерный шлак. Возгоны (в основном оксид цинка), являются товарной продукцией комбината.

Освоенная на комбинате технология производства черновой бронзы базируется на четырехстадиальной переработке оловосодержащего сырья. На первой стадии при восстановительной шахтной плавке 70-80% Sn переходит в черную медь. Плавку ведут на шлаки состава, %: FeO 36-42, SiO_2 22-28, CaO 6-10, Zn 6-10 и Al_2O_3 6-10, которые при 1200-1250 °С являются жидкотекучими. На второй стадии при продувке черной меди в конвертере на черновую медь олово концентрируется в конвертерном шлаке на 65%. Часть его (35%) остается в черновой меди и переходит в пыль. По мере накопления конвертерных шлаков, содержащих до 3% Sn, осуществляется третья стадия − плавка шлаков в шахтной печи на черновую бронзу. При этом в печь загружают шихту, содержащую 45-50% конвертерного шлака, 15-20% богатого медного лома и стружки, 15-20% оборотного шлака, 3-5% биметалла и отходов телевизоров, 6-8%

известняка и 3-5% кварцита. На заключительной четвертой стадии для удаления примесей черновую бронзу продувают сжатым воздухом без подачи топлива. В результате получается черновая бронза следующего состава, %: Cu 86,4-87,9; Zn 1,0-1,28; Fe 0,5-1,1; Sn 2,1-2,5; Pb 2,2-2,8; Ni 2,2-2,6.

При производстве черновой бронзы достигнуты следующие показатели: а) извлечение в бронзу меди 97%, олова 60%, цинка 4%; в товарные пыли цинка 56%; б) удельный проплав меди и бронзы 82 и 78 т/($м^2$·сут) соответственно; в) расход кокса при шахтной плавке 10,0%.

Для повышения полноты и комплексности использования медьсодержащего сырья рекомендуется: а) исключить из поставки медеплавильным заводам сырье, пригодное для непосредственного использования в производстве сплавов; б) значительно сократить расход лома и отходов двойных латуней первого сорта в производстве литейных сплавов, передав их прокатному производству; в) сконцентрировать переработку лома кабеля и проводников тока с медной токопроводящей жилой; г) на производство медного купороса и хлороксида меди направлять лом и кусковые отходы меди второго и третьего сорта.

Контрольные вопросы:

1 Принципы использования лома и отходов цветных металлов

2 На какие классы подразделяются лом и отходы цветных металлов по физическим признакам

3 Совершенствование техники и технологии подготовки лома и отходов цветных металлов

4 Вторичное медьсодержащее сырье

5 Комплексный характер вторичного медного сырья

6 Плавка медно-цинковых ломов

Список использованной литературы:

1 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

2 Малоотходные процессы и охрана окружающей среды в металургии редких металлов. - М. : Металлургия, 1991. - 160 с.

3 Э.А.Туркебаев, Г.Х.Садыков Комплексное использование сырья и отходов промышленности.- Алма-ата: Казахстан, 1988, 140 с.

4 Ужкенов, Б.С. Техногенные минеральные образования предприятий горнопромышленного производства, возможности их использования и геолого-экономическая характеристика (техногенные месторождения полезных ископаемых) / Б. С. Ужкенов, С. К. Каюпов. - Алматы : РГП "ИАЦ ГМР РК ", 2005. - 103 с.

Лекция 14. Комплексная переработка свинцового аккумуляторного лома.

1 Способ переработки разделанного аккумуляторного лома.

Лом и отходы свинца являются существенным сырьевым источником в его производстве. Наибольшую долю в общем объеме заготавливаемого вторичного свинцового сырья (66%) занимает аккумуляторный лом. Удельный вес потребления свинца в производстве аккумуляторов уже сейчас составляет 40%. Учитывая развитие промышленного транспорта и то, что срок службы аккумуляторов не превышает 2-3 года, следует ожидать рост сбора аккумуляторного лома. Переработка несортного свинцового сырья (пылей, шламов, паст, изгарей), а также свинецсодержащих промпродуктов металлургического производства (шлаки, штейны) осуществляется главным образом на заводе «Укрцинк» по схеме агломерация − шахтная плавка − рафинирование чернового свинца и особых проблем не вызывает. Более сложной проблемой является переработка аккумуляторного лома.

Дело в том, что аккумуляторный лом довольно специфическое сырье. Отработанные аккумуляторы содержат 31-36% металлического сурьмянистого свинца, 27-37% оксидно-сульфатного свинца и 25-40% органических материалов, в которых находятся хлор (до 2%), сера (до 3%) и углеводороды (до 15%). Кроме того, в аккумуляторном ломе в небольших

количествах присутствуют железо, медь, висмут, серебро, а также примеси кремнезема, глинозема, оксида железа (III), кальция, магния. Наличие в аккумуляторном ломе органических материалов создает большие трудности при его переработке, особенно в связи с повышенными требованиями к охране окружающей среды.

В настоящее время перерабатывают как разделанный, так и неразделенный аккумуляторный лом. Плавка неразделенного аккумуляторного лома приводит к возгонке тонкодисперсного свинца и органических материалов в газы, очистка которых от различных смол, фенольных и хлористых соединений затруднительна. При разделке аккумуляторов из-за выделения из них органических материалов моноблоков теряется до 6% оксидно-сульфатного свинца, как диффузионно вошедшего в корпус моноблока, так и механически увлекаемого (прилипшего к днищу и стенкам моноблока). Технологические процессы переработки разделанного и неразделанного аккумуляторного лома еще далеко не совершенны. Поэтому сделать окончательный вывод о том, какой из них предпочтителен, пока не представляется возможным.

Разделка аккумуляторного лома. В мировой практике получили применение в основном схемы разделки аккумуляторного лома с использованием операций дробления, классификации и последующего гравитационного разделения дробленых продуктов. Различаются эти схемы лишь методом гравитационного разделения, которое осуществляется в воздушной, водной и тяжелой суспензионных средах.

Наиболее распространен способ сепарации в тяжелых средах с использованием как искусственных, так и самообразующихся утяжелителей. Поступающие для разделки аккумуляторы разгружают в специальный приемник, футерованный прочным кислотоупорным материалом. В нем осуществляют предварительное разрушение корпусов, при котором вытекающая из аккумуляторов кислота стекает в особые приемники. Затем материал поступает на дробление в мощную молотковую дробилку с небольшим числом оборотов, обеспечивающую додрабливание и эбонитовых и полипропиленовых корпусов. Дробленый лом поступает во вращающийся барабан, в который противотоком подают горячий

газ. В барабане происходит сушка лома и отделение от него мелких налипших фракций и кислоты. Затем после грохочения материал обогащается в самообразующейся суспензии оксидно-сульфатного свинца. В результате получают сухой мелкий продукт − смесь оксидно-сульфатного и металлического свинца, металлический свинец и органические компоненты. В качестве искусственного утяжелителя, применяемого при других способах сепарации в тяжелых средах, обычно используют магнетит.

При использовании пневматического разделения предварительно раздробленный аккумуляторный лом загружают в барабанную сушилку, где одновременно с сушкой происходит отделение активной массы от решеток и сепараторов. Просушенный материал поступает на пневмогрохот. Легкая фракция надрешетного продукта (органические продукты, оксидно-сульфатный свинец) уносится потоком воздуха и осаждается в циклоне. Тяжелая фракция в виде металлического свинца и сростков додрабливается в молотковой дробилке и направляется для разделения в зигзагообразный воздушный сепаратор.

Из циклона легкую фракцию загружают на грохот с ячейками 3-5мм, где она разделяется на органические компоненты корпусов и оксидно-сульфатный свинец. Поступивший в зигзагообразный воздушный сепаратор материал разделяется на металлический свинец и органические компоненты. Конечными продуктами разделения являются металлический свинец, оксидно-сульфатный свинец и органические материалы банок и сепараторов.

Технология гидравлического разделения дробленых аккумуляторов предусматривает классификацию материала на классы крупностью 5 и 30 мм. При этом дробильный агрегат работает в замкнутом цикле с грохотом. Продукт +30 мм возвращают на додрабливание, а -5 мм направляют в спиральный классификатор. Слив классификатора, содержащий частицы оксидно-сульфатного свинца, направляют на сгущение и фильтрацию; пески объединяют с промежуточным продуктом грохота -30+5 мм и направляют на обогащение в гидроциклон. В сливе гидроциклона концентрируются органические компоненты банок и сепараторов, а в песковой фракции смесь металлического и оксидно-сульфатного свинца. Шламовые свинецсодержащие

продукты отделяются в скруббере и в смеси со сгущенным сливом спирального классификатора образуют концентрат оксидно-сульфатного свинца.

В результате получаются следующие продукты: металлический свинец (выход 31-36%), оксидно-сульфатный свинец (40-52%) и органические компоненты. Таким образом, во всех модификациях гравитационной схемы разделения дробленого аккумуляторного лома получаются три идентичных продукта.

Гидравлическая схема разделения внедрена на заводах СНГ как подготовительная стадия будущей кислородно-электротермической переработки аккумуляторного лома. Принятая технологическая схема включает дробление лома в мощной молотковой дробилке с одновременной нейтрализацией кислоты содовым раствором, классификацию на грохоте по крупности на «плюс» и «минус» 60 мм. Надрешетный продукт возвращают в дробилку, а подрешетный подвергают магнитной сепарации и направляют для обесшламливания на грохот. Шламовый продукт (-1 мм) направляется на сгущение и обезвоживание, в результате чего получается концентрат оксидно-сульфатного свинца. Продукты -4 +1 и +4 мм подвергают гидросепарации по раздельным технологическим линиям с получением металлического свинца и органических материалов, которые отмывают на грохотах с целью удаления налипших шламовых продуктов.

Отличительной особенностью данной технологической схемы разделки лома по сравнению с другими способами гидроклассификации является получение двух видов органических материалов: органики корпусов, не содержащей хлора и используемой затем в качестве топлива, и хлорсодержащей органики сепараторов, которая может быть временно складирована в отвал, а в дальнейшем утилизирована.

Металлургическую переработку аккумуляторного лома за рубежом проводят двумя основными способами: плавкой смеси неразделанного и разделанного лома в шахтных печах и плавкой предварительно разделанного лома во вращающихся и отражательных печах. При плавке в шахтных печах неразделенных аккумуляторов (кислота из них предварительно сливается) устраняется довольно трудоемкий и сложный процесс

разделки. Однако доля неразделенных аккумуляторов в шихте шахтных печей не должна превышать 40%. При содержании их в шихте >40% требуется дополнительное время на сжигание и ошлакование органических веществ. Кроме того, большая загрузка целых аккумуляторов повышает температуру отходящих газов, что создает трудности в работе рукавных фильтров. Поэтому оптимальное содержание в шихте неразделенных аккумуляторов составляет 30%. Особое внимание при этом способе переработки уделяется совершенствованию системы пылеулавливания. Применение замкнутой системы пылеулавливания позволяет сократить количество отходящих газов.

Вращающиеся барабанные печи обеспечивают хорошее перемешивание шихты и могут работать на любом виде топлива. Большие преимущества имеют короткобарабанные печи. Плавка в них разделанного лома осуществляется периодически в две стадии. На первой стадии лом расплавляется без восстановителей и флюсов до получения мягкого металлического свинца. Затем металл выпускают, делают новую загрузку и повторяют процесс до тех пор, пока печь не заполнится шлаком. После этого на второй стадии добавляют флюсы, восстановитель и восстанавливают шлак до металла с высоким содержанием сурьмы.

На заводе «Укрцинк» перерабатывается наибольшее количество вторичного свинецсодержащего сырья, состоящего на 80% из аккумуляторного лома и на 20% из низкосортных отходов (изгари, пасты, шламов и др.). Основная масса аккумуляторного лома поступает на завод в частично разделанном виде (без моноблоков) с содержанием 65-75% Pb и 1,5-3% Sb и только 10-15% аккумуляторов поставляется мелкими поставщиками неразделенными, но со слитой кислотой. Неразделанные аккумуляторы дробятся в щековой дробилке и подвергают ручной разборке на конвейерной ленте для удаления частей моноблоков. Отсортированную органическую массу сжигают на специальной площадке. Зола, содержащая, %: Pb 0-20; SiO_2 30-45; Al_2O_3 5-10; CaO 2-3 и Fe_2O_3 10-15, возвращается и поступает в шихту агломерации. Мелкое сырье спекается на агломашине. Агломерат вместе с аккумуляторным ломом и другими крупнокусковыми отходами плавится в шахтной печи на

сурьмянистый свинец. Черновой металл подвергается рафинированию.

Шихту агломерации составляют из расчета содержания в ней свинца не более 20% и получения шлака при плавке агломерата с аккумуляторным ломом в соотношении 1 : 3 следующего состава, %: FeO 25-27; CaO 15-19; SiO_2, 30-35; Al_2O_3 10-12. Шихта спекается на агломашине с прососом воздуха. В результате спекания получается агломерат состава, %: PbO 20-25; FeO 15-17; CaO 8-12; SiO_2 12-16; Al_2O_3 5-8; $S_{общ}$ 1,5-2,5; S_S 0,5-1,5.

Вследствие высокого содержания в шихте тонких фракций процесс агломерации характеризуется низкой производительностью и образованием большого количества трудноочищаемых технологических и высокозапыленных вентиляционных газов. Мокрую очистку агломерационных газов проводят в три ступени: в скрубберах, в трубах Вентури и в мокрых электрофильтрах. Этому виду очистки присущи существенные недостатки: высокая стоимость сооружений, низкая эффективность пылеулавливания, большие энергетические затраты, получение мокрых газонепроницаемых шламов.

В результате реконструкции шахтной печи удалось перейти с мокрого на сухой способ очистки технологических газов шахтной печи и агломашины. Производительность печи повысилась за счет подогрева дутья на 10% и испарительного охлаждения кессонов на 15%, расход кокса снизился на 10%. Извлечение свинца достигло 95,2% при плане 95%. На печи производится пара до 5 т/ч. Остаточная запыленность газов, сбрасываемых в атмосферу, не превышает 4 мг/м^3. Количество переплавляемого неразделанного аккумуляторного лома составляет 20-25% от общего объема перерабатываемого лома. Расход кокса не превышает 215 кг на тонну выпускаемого свинца.

Получаемый в шахтной печи черновой сурьмянистый свинец содержит, %: Pb 91-94; Sb 2,5-5; Cu 0,7-1,2; Sn 0,1-1,5; As 0,05-0,1; S 0,5-1,5. Его рафинируют от меди грубым и тонким обезмеживанием до остаточного содержания 0,05% Cu. Обезмеженный свинец поступает на селективное щелочное рафинирование от мышьяка и олова (сурьма остается в свинце) с получением жидких плавов при 430-450 ^oC. Состав

рафинированного свинца, %: Sb 2,5-4,5; Cu 0,05; Sn 0,001; As 0,001 и Bi 0,015, остальное – свинец. Перевод шахтной печи на горячее дутье в комплексе с другими техническими мероприятиями (изменение состава шлака, режима загрузки шихты и флюсов) позволил снизить содержание свинца в шлаках с 1,6-1,8 до 1,0-1,4%.

Таким образом, переработка неразделенных аккумуляторов даже в количестве 20-25% от общего объема потребовала серьезной реконструкции шахтной печи, расширения мощностей пылеулавливания, расхода природного газа на дожигание и подогрев дутья.

Разработан новый кислородно-электротермический процесс КЭПАЛ для переработки аккумуляторного лома, который в известной мере устраняет эти недостатки.

Сухая смесь песково-шламовой фракции (сульфаты и оксид свинца), измельченной органики корпусов (не содержащей хлора) и оборотных пылей подается в вертикальную горелку, установленную в своде плавильной камеры. Здесь в атмосфере технического кислорода органика полностью сгорает. За счет тепла ее окисления температура факела достигает 1350-1400 °С. При этой температуре шихта расплавляется, а сульфаты свинца полностью диссоциируют с образованием оксидного расплава и сернистого ангидрида.

Перегретый расплав оксидов попадает в отстойную часть плавильной камеры, отделенную в газовом пространстве от электротермической зоны охлаждаемой перегородкой. Поступающий в электротермическую зону через отверстие в перегородке оксидный расплав восстанавливается там восстановителем с получением чернового свинца и отвального шлака. Газы плавильной части через охлаждаемый стояк поступают в систему очистки от пыли (электрофильтр-скруббер) и далее на утилизацию серы. Пыль из электрофильтра возвращается в горелку. Металлическая фракция аккумуляторного лома загружается непосредственно в электротермическую часть агрегата.

В результате переработки в агрегате КЭПАЛ получают сурьмянистый свинец, сернистые газы и отвальный шлак.

Контрольные вопросы:

1 Дайте определение аккумуляторному лому
2 Разделанный и неразделенный аккумуляторный лом.
3 Разделка аккумуляторного лома.
4 Технология гидравлического разделения дробленых аккумуляторов.
Какими двумя основными способами проводят за рубежом металлургическую переработку аккумуляторного лома

Список использованной литературы:

1 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

2 Б.М.Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988, 288 с.

3 Э.А.Туркебаев, Г.Х.Садыков Комплексное использование сырья и отходов промышленности.- Алма-ата: Казахстан, 1988, 140 с.

Лекция 15. Утилизация газов, сточных вод металлургического производства.

1 Отходы предприятий цветной металлургии, их состав, физико-химические свойства.

2 Способы использования отходов металлургических производств.

3 Характеристика отходящих из технологических агрегатов газов.

4 Способы утилизации газов металлургических производств.

5 Утилизация и обезвреживание промышленных стоков.

Наибольшее количество отходов предприятий цветной металлургии образуется в твердом виде. Основная масса их накапливается в отвалах на поверхности земли.

Необходимо иметь в виду, что если собственно промышленные площадки рудников, обогатительных фабрик и металлургических заводов в пределах их ограждений занимают сравнительно небольшие территории, то земельные площади, занятые отвалами горной массы, забалансовых руд и хвостохранилищами обогатительных фабрик, исчисляются сотнями и даже тысячами гектаров.

Отвалы пустых пород, хвостов от обогащения руд, шлаков и других отходов металлургического производства, вследствие содержания в них химических соединений, отрицательно влияющих на растения, животных и человека, требуют особого отношения к их обезвреживанию.

Ежегодно при разработке рудных и россыпных месторождений накапливается примерно 1 млрд. 200 млн. т вскрышных и вмещающих пород. В общем объеме твердых отходов горного производства, образующихся при разработке рудных месторождений, скальные породы занимают 90%, галечник около 7%, на долю глины, гравия, песка приходится 3%. В относительно небольших количествах добывают известняк.

Одним из главных путей использования отходов горных предприятий и сокращения площадей, занятых под отвалы пустых горных пород, являются рекультивация земель. При рекультивации в определенной степени восстанавливаются нарушенные горными работами гидрогеологические режимы, прекращается загрязнение воздуха и вод, усыхание и гибель растительности, а также снижение урожайности сельскохозяйственных культур, улучшаются микроклимат и санитарно-гигиенические условия в районе действия предприятий.

Радикальным средством предупреждения отрицательного влияния отвалов на окружающую среду служит использование пустых горных пород для строительных и других целей. При этом сокращается территория, занимаемая отвалами, и удешевляется стоимость рекультивации земель. Использование отходов, горных пород в качестве строительных материалов или сырья для их производства обеспечивает более высокую рентабельность горнодобывающих предприятий, исключает в известной мере необходимость создания специальных карьеров для добычи строительных материалов, уменьшает площадь

земель, занимаемую отвалами, и сокращает перевозки строительных материалов. При этом следует иметь в виду, что в строительство можно направлять только те отходы горных пород, которые не содержат цветных металлов в количествах, позволяющих организовать их переработку в будущем.

Основными видами твердых отходов в металлургическом производстве, включая обработку металлов и вторичную металлургию, являются шлаки, шламы, клинкер, кеки, плавы, возгоны.

Отвальные шлаки занимают большой удельный вес в общем объеме отходов металлургического производства. Наибольшее их количество (около 15 млн. т в год) получают на заводах никель-кобальтовой и медной промышленностей, однако степень использования их для различных целей не превышает 10 и 16% соответственно.

В зависимости от содержания цветных металлов методы переработки шлаков включают операцию извлечения из них металлов (обеднения шлаков) или предусматривают использование их без предварительного обеднения. Наибольший экономический эффект дает комплексная переработка шлаков, когда все их компоненты, в том числе и неметаллические соединения, используют для получения товарной продукции. Однако в большинстве случаев организация комплексной переработки шлаков требует значительных капиталовложений. Поэтому заслуживают большого внимания способы внепечнои доработки шлаков с целью дополнительного извлечения из них цветных металлов.

Одной из наиболее острых проблем является обеднение отвальных шлаков шахтной плавки окисленных никелевых руд.

Важность этой проблемы объясняется тем, что в связи с низким содержанием металлов в шихте шахтных печей и получением большого количества отвальных шлаков потери металлов в них особенно велики (до 20% Ni и более 50% Co). Электрогорн для обеднения шлака устанавливается около одной из шахтных печей. Горн оборудован тремя графитированными электродами диаметром 200 мм. В качестве сульфидизатора применяют серный колчедан, роль восстановителя выполняли кокс, коксик и уголь.

Шлаки медеплавильных заводов возможно перерабатывать

карбидотермическим методом, который заключается в том, что твердые шлаки плавили в электропечи с добавками известняка (12 и 20%) и коксика (2 и 5% соответственно).

Проведены работы по использованию шлаков уральских никелевых заводов для строительных целей. В последние 10-15 лет было установлено относительное постоянство химического состава шлаков: 42-46% SiO_2, 42-44% FeO + CaO + MgO, в том числе 17-22% FeO. Было показано, что шлаки никелевых заводов полностью заменяют железистую добавку, частично или полностью глину, а также значительную часть известняка в производстве цемента.

Там, где цинковые кеки перерабатываются методом вельцевания, а клинкер содержит достаточное количество меди и драгоценных металлов, он отгружается медеплавильным заводам и автоматически превращается таким образом из отхода в товарную продукцию. Если же клинкер после вельцевания кеков (раймовки), свинцовых шлаков или окисленной свинцово-цинковой руды не содержит достаточное количество ценных компонентов, он накапливается в отвалах и дальнейшая переработка его значительно осложняется. Годовой объем образования товарного клинкера составляет несколько сот тысяч тонн, а отвального − около 200 тыс. т.

Вследствие ухудшения качества цинкового сырья и, следовательно, цинковых кеков в отвалах предприятий накопилось большое количество клинкера.

Основным препятствием для более полной переработки всего получаемого клинкера в шахтных печах является наличие в нем мелкой фракции, затрудняющей его переработку.

В связи с этим предпринимают различные попытки расширить область использования клинкера как сырьевого источника меди и драгоценных металлов путем разработки эффективных методов его укрупнения перед шахтной плавкой. На УКСЦК проводили промышленные испытания по вводу клинкера в шихту агломерации свинцового производства. В результате испытаний установлено, что процесс агломерации проходит удовлетворительно только при незначительном содержании клинкера в шихте (1,3-1,8%).

С целью получения более крупного клинкера на заводе «Укрцинк» в шихту вельц-печей вводили 14-15% ранее

полученного клинкера в качестве «зародышей». Промышленные испытания показали возможность увеличения содержания в продукте фракции +10 мм в два раза (с 16,8 до 32,5%), фракции -10+5 мм в 1,5 раза (с 32,5 до 50,0%) и снижения количества мелкой фракции -5 мм в 4-5 раз (с 41,2 до 7,5-9,5%). Наблюдалось также повышение удельной производительности шахтных печей при плавке окатанного клинкера с 27 до 40 т/($м^2$·сут).

Сотрудники института «Унипромедь» проводили длительные исследования на Беловском цинковом заводе по укрупнению клинкера путем формования его в размягченном состоянии после выхода из вельц-печи.

Более сложную проблему представляет переработка клинкера, бедного по содержанию меди и драгоценных металлов.

Для переработки «бедного» клинкера разрабатывали и испытывали различные технологические схемы. В основном они базировались на сочетании операций магнитной сепарации и флотации.

В результате гидрометаллургической переработки цинковых кеков образуется новый вид отходов − железистый порошкообразный продукт типа ярозитовых или гетитовых осадков. Вследствие малой плотности этого продукта (1,4-1,5 т/$м^3$) хранение его требует обширных площадей. В густонаселенных районах или городах, где свободной земли нет, такой способ хранения сводит на нет все преимущества гидрометаллургической технологии переработки цинковых кеков, так как на первый план здесь выступают вопросы охраны природы и создается новая проблема использования отходов производства.

Проще всего указанные осадки направлять в качестве железистых добавок в шихту цементного производства.

Железистый порошкообразный продукт может быть также использован и для получения пигментов на основе оксидов железа.

Показана возможность использования отходов в производстве цемента взамен традиционной добавки − пиритных огарков − для получения обычного и пустотелого кирпича и для других целей в производстве строительных материалов.

Нефелиновые (белитовые) шламы в отличие от бокситовых можно полностью перерабатывать на месте, что успешно

осуществляется на Волховском алюминиевом заводе, Пикалевском производственном объединении «Глинозем» и частично на Ачинском глиноземном комбинате. На основе использования всех компонентов нефелинового шлама на первых двух предприятиях создана практически безотходная технология.

Однако это не единственный путь рационального использования нефелинового шлама. Возможность его более широкого применения в различных отраслях промышленности определяется комплексом физических и химических свойств, вытекающих из природы этого материала.

Наличие в составе нефелинового шлама двух кальциевого силиката является определяющим фактором для использования шлама как одного из компонентов шихты для производства портландцемента. Другим направлением использования нефелинового шлама является применение его при производстве кислотоупорного цемента в качестве заменителя кремнефтористого натрия, так как шлам может выполнять ту же роль инициатора (ускорителя твердения), что и кремнефтористый натрий.

Химический состав фторсодержащих отходов весьма различен, но главными составляющими их являются углеродистая масса и соединения фтора с натрием и алюминием. Часть отходов в виде пульпы откачивают в отвал.

На алюминиевых заводах скопилось значительное количество фторсодержащих отходов. Они занимают большую земельную площадь, загрязняют окружающую среду, требуют для своей транспортировки и хранения дополнительных затрат. В настоящее время на многих предприятиях уже перерабатывают отдельные фторсодержащие отходы. В частности, регенерируют фтор из угольной «пены» и растворов газоочистки. Это позволяет возвратить в процесс электролиза до 35% от общего расхода фтора.

Проведены также исследования по использованию фторсодержащих отходов в качестве антисептических средств для биологической защиты древесины. Наилучшие антисептические свойства, не уступающие заводским пастам на основе фтористого натрия, показали пасты, приготовленные из шламов газоочистки. Обработанные этими пастами образцы древесины и приготовленные с их добавкой

древесноволокнистые плиты показали хорошую биологическую стойкость.

На предприятиях цветной металлургии в виде твердых отходов получается еще один фторсодержащий продукт − фосфогипс, ежегодный выход которого составляет около 2 млн. т. Один из способов состоит в получении из него карбоната кальция и серной кислоты.

Фосфогипс можно использовать и в качестве сульфидизатора при шахтной плавке окисленных никелевых руд вместо гипса или пирита, но для этого его необходимо предварительно отмыть от избыточной фтористой и фтористоводородной кислот и окусковать путем грануляции или брикетирования. Представляет также интерес совместная переработка фосфогипса и пирита в печах ПЖВ с целью получения серной кислоты и известкового удобрения в виде шлака.

В титано-магниевой промышленности образуется и утилизируется несколько сот тыс. т твердых отходов. В основном это сложные смеси хлоридов в виде хлоркалиевого электролита, отработанных плавов и возгонов титановых хлораторов, шламов и возгонов электролиза магния, кеков и других хлористых соединений, а также чугун в производстве титановых шлаков.

На основе отходов титано-магниевой промышленности в настоящее время производят 11 видов попутной товарной продукции: хлоркалиевые удобрения, чугун, пульпу гипохлорита кальция, минерализаторы и коагулянты на основе хлоридов магниевого и титанового производств, пятиоксид ванадия, кеки очистных сооружений и другую продукцию.

На предприятиях цветной металлургии образуется значительное количество металлургических газов, отходящих из технологических агрегатов, а также вентиляционных выбросов. В них содержатся как твердые пылевидные отходы, так и различные вещества в газообразном состоянии. По количеству выбрасываемых еще в атмосферу вредных веществ предприятия отрасли представляют существенную опасность для окружающей среды, поэтому их обезвреживание является одной из важных социальных задач. Создание безотходных (малоотходных) производств также невозможно без полной очистки от пыли и утилизации отходящих газов.

В общем количестве выбросов в атмосферу твердые вещества занимают по массе 12-13%, а газообразные 87-88%. Наибольшую долю (80%) среди газообразных выбросов составляет сернистый ангидрид. На долю оксида углерода приходится 15%, а на все остальные (фтор, хлор, углеводороды и др.) 5%. Из сбрасываемых в воздушный бассейн вредных веществ твердые вещества улавливаются на 97%, газообразные значительно меньше. Поэтому важнейшей задачей является разработка и внедрение технологических процессов и агрегатов для утилизации и обезвреживания газообразных веществ.

При огромных масштабах современного производства цветных металлов, когда на некоторых предприятиях объемы отходящих газов измеряют миллионами кубических метров в час, проблема обеспыливания, утилизации и обезвреживания отходящих газов является чрезвычайно сложной.

Основные трудности в решении проблемы утилизации и обезвреживания газообразных веществ связаны с использованием серусодержащих металлургических газов, удельный вес которых, как сказано выше, составляет 80%. Наибольшее количество сернистых газов выбрасывается в атмосферу предприятиями никель-кобальтовой и медной промышленностей. Главная причина недостаточного использования серусодержащих газов в цветной металлургии заключается в низком содержании в них сернистого ангидрида.

Технически и экономически наиболее рациональным направлением сохранения концентрации сернистых газов на высоком уровне на всем пути от металлургических до химических агрегатов является повышение газоплотности основного технологического оборудования и оснащение его эффективными газоохлаждающими и газоотводящими устройствами.

При этом эффективность охлаждения газов тем выше, чем больше утилизируется вторичного тепла.

Для санитарной очистки газов перед выбросом их в атмосферу особенно необходимы надежные высокоэффективные пылеулавливающие средства.

Примером наиболее полного использования газов медеплавильного производства за рубежом может служить завод «Онахама» в Японии, который является единственным заводом в

мировой практике, извлекающим серу из сырья на 97%. Это предприятие имеет две особенности.

Во-первых, концентрация конвертерных газов по содержанию SO_2 доведена в среднем до 11% за счет применения особо плотных напыльников над конвертерами, котлов-утилизаторов с минимальным подсосом газов и герметизации газоотводящей системы. Это дало возможность перерабатывать конвертерные газы по схеме двойного контактирования и обеспечивать тем самым выбросы газов в атмосферу в пределах санитарных норм.

Во-вторых, в целях использования газов отражательных печей для производства серной кислоты, содержащих 1,5-2,5% SO_2, на заводе осуществлен экономичный способ улавливания из них серы с помощью оксида магния с последующим разложением сульфита и сульфата магния и переработкой более концентрированного газа на серную кислоту.

Характерно, что во избежание перебоев с питанием серокислотной системы, а также при ее запуске на заводе сооружена и используется серосжигающая установка, работающая на элементарной сере.

На большинстве отечественных медеплавильных заводов имеются сернокислотные производства для переработки конвертерных газов на серную кислоту. Однако из-за того, что все еще не уделяют достаточного внимания установке газоплотных напыльников и котлов-утилизаторов, средняя концентрация сернистого ангидрида в них не превышает 4%, вследствие чего часть газов не используют.

В практике зарубежных фирм широкое распространение получили известняковые методы утилизации слабоконцентрированных сернистых газов При помощи известняковых или известковых пульп, шламов и муки сернистый ангидрид улавливается из газов в абсорберах с образованием сульфита кальция $CaSO_4$ который в дальнейшем при помощи воздуха или кислорода окисляется в сульфат кальция. Конечный продукт в зависимости от его дальнейшего использования подвергают соответствующей обработке для получения товарного гипса.

Оценивая наличие промышленного опыта и научных разработок по утилизации концентрированных и

слабоконцентрированных сернистых газов, следует сказать, что имеется немало возможностей для полного прекращения сброса в атмосферу сернистых соединений. Исключая цинковую промышленность, где степень использования серы и количество выбросов ее в атмосферу всецело зависят от уровня эксплуатации обжиговых печей и оборудования сернокислотного производства, переход на автогенные процессы плавки в медной, никелевой и свинцовой промышленности позволит радикальным образом решить проблему утилизации серусодержащих газов.

Значительное количество загрязненных вредными веществами газов образуется в алюминиевой промышленности. Производство алюминия сопровождается выделением газообразных и твердых фторидов, улавливание которых из больших объемов газов является сложной технической задачей. До последнего времени фтористые соединения улавливали преимущественно методами мокрой очистки (поглощение этих соединений щелочными реагентами или водой).

Однако при достаточно высокой эффективности методы мокрой очистки имеют существенный недостаток. В результате орошения газов растворами реагентов образуется большое количество загрязненных стоков и шламов, требующих для своего обезвреживания или хранения существенных затрат. Для регенерации фтора из стоков необходимо создавать ряд гидрохимических переделов. Другими словами, проблема очистки газов превращается в проблему обезвреживания стоков.

За рубежом нашел применение метод сухой очистки отходящих газов от фтористых соединений, в основе которого лежит адсорбция фтористого водорода глиноземом. При этом упрощается регенерация фтора, так как уловленные фториды вместе с глиноземом возвращают в процесс электролиза алюминия.

В последние годы на предприятиях цветной металлургии постоянно осуществляются крупные мероприятия по охране водных источников от загрязнения и рациональному использованию водных ресурсов.

Предприятия цветной металлургии являются крупными потребителями свежей воды, расходуемой на приготовление пульп и растворов, охлаждение пирометаллургических агрегатов и химической аппаратуры, на очистку газов и промывку

различных осадков, получение пара и на другие цели. При этом большая часть воды загрязняется вредными веществами: металлами и их соединениями, хлором, фтором и другими примесями и сбрасывается обратно в водоемы в очищенном или неочищенном виде, со сбросными водами теряется много ценных компонентов (Zn, Cd, Cu, Mo, W, Re и др.).

В последние 10-15 лет потребление воды резко возросло. Это объясняется не только ростом производства цветных металлов, но и вовлечением в переработку больших количеств руды с относительно низким содержанием металлов.

Проблема охраны водных источников имеет два аспекта. Первый из них заключается в максимальном снижении расхода воды на производственные нужды в связи со все обостряющимся недостатком пресной воды на нашей планете. Второй относится к полному обезвреживанию промышленных стоков, сбрасываемых в водные источники. В обоих случаях необходимо осуществлять очистку вод от загрязнений до требуемых кондиций, но в первом случае это касается оборотной воды, а во втором − стоков, поступающих в водоемы. Поскольку любая технология очистки сточных вод предусматривает прежде всего извлечение из них ценных компонентов, проблема охраны водных источников переплетается самым тесным образом с проблемой комплексного использования сырья.

В связи с этим основные направления совершенствования технологии очистки промышленных стоков заключаются в следующем:

1. разработка технологических процессов производства цветных металлов с применением минимального расхода пресной воды и токсичных реагентов (цианиды, фенолы, соли тяжелых и редких металлов);

2. внедрение новых более эффективных методов очистки сбрасываемых в водоемы сточных вод, позволяющих достичь при этом санитарных кондиций (а в ряде случаев требовании, предъявляемых к рыбохозяйственным водоемам);

3. использование хвостохранилищ и шламонакопителей для кондиционирования оборотных вод, возвращаемых в производственный цикл;

4. применение локальных способов очистки наиболее загрязненных стоков в местах их образования;

5. внедрение внутрициклового и внутрипроизводственного оборота, исключающего необходимость направления в хвостохранилища или на очистные сооружения больших количеств сточных вод;

6. использование стоков с различной средой для взаимной нейтрализации и очистки (кислые с щелочными и т.п.).

Наиболее радикальным мероприятием по обезвреживанию этих вод является повторное использование их в системе водооборота. Но и в этом случае необходима их очистка, так как без кондиционирования оборотной воды нарушается технологический режим флотации и ухудшаются ее показатели.

Однако система водооборота, осуществляемого путем циркуляции всего объема сточных вод через хвостохранилище, не является наилучшим решением, так как стоки со всех производственных операций, различные по степени загрязнения, смешиваются в хвостохранилище, вызывая дополнительные расходы на гидротранспорт и необходимость очистки больших объемов оборотной воды.

Наиболее распространенным способом является очистка сточных вод в хвостохранилищах, где происходит естественное разложение вредных примесей в результате протекания физико-химических и биологических процессов. Для многих фабрик этот метод является единственным. Однако далеко не все оборотные сточные воды можно очищать этим методом до нужных кондиций. Например, стоки, содержащие в больших количествах цианиды, ксантогенат, микроорганизмы, нуждаются в специальной очистке. В этом случае проводится локальная очистка малых объемов наиболее загрязненных стоков. Так, на Зыряновской фабрике сливы сгустителей медного и свинцового концентратов содержат 80% всех цианидов, хотя по объему они занимают всего 5% общего количества сточных вод.

Одним из широко известных методов очистки является хлорирование различными реагентами (хлорной известью, жидким хлором, хлоргазом, а в последние годы гипохлоридной пульпой).

На Зыряновской обогатительной фабрике впервые в цветной металлургии внедрена ионообменная очистка цианистых стоков фабрики с утилизацией цветных и драгоценных металлов. Есть немало других оригинальных способов, сочетающих

очистку и утилизацию промышленных стоков. К ним относят ионную и электролитическую флотации, адгезионную сепарацию. Используя указанные методы, можно извлекать малые количества растворенных и тонкодиспергированных веществ из больших объемов жидкости. Освоение процессов извлечения металлов из производственных растворов и сточных вод позволяет решить не только проблему комплексного использования сырья, но и проблему охраны водного бассейна.

Серьезную опасность для окружающей природы представляет наличие мышьяка и сурьмы в сточных водах обогатительных фабрик, если их сбрасывают в поверхностные водоемы. Эти воды чрезвычайно токсичны, особенно для животного мира. Эффективным и надежным методом очистки от мышьяка является сульфидно-купоросный способ, основанный на сорбции мышьяка из растворов при pH =4-8 свежеобразованным моносульфидом железа. Последний получается в результате взаимодействия растворов сернистого натрия и железного купороса.

На металлургических заводах сточные воды отличаются большим разнообразием как по составу, так и по содержанию загрязняющих компонентов. Поэтому для их очистки и утилизации используют самые различные методы. Однако независимо от характера стоков для них применим основной принцип обезвреживания − организация оборотного водоснабжения с минимальным расходом свежей воды.

Находящиеся в сточных водах металлургических предприятий ионы тяжелых металлов (меди, никеля, кадмия, железа и др.) являются токсичными для водных организмов, а при высоких концентрациях и для человека. Так, концентрация меди 0,08-0,8, а в очень мягкой воде 0,01 мг/л является токсичной для рыб.

В настоящее время для очистки таких вод широко применяют метод нейтрализации известью или содой. При повышении pH среды тяжелые металлы осаждаются в виде гидроксидов. Осаждение стараются вести при минимальном pH, обеспечивающем достаточную полноту очистки. Минимум растворимости большинства этих гидроксидов находится в пределах pH =8,5÷9,5. Для полноты осаждения требуется pH = 10÷10,5.

Методом нейтрализации удается снизить содержание ионов тяжелых металлов до предельно допустимых концентраций, установленных для водоемов санитарно-бытового пользования. Для сброса сточных вод в водоемы рыбохозяйственного значения необходима более глубокая степень очистки, которая достигается после обработки их сульфидом натрия.

Экономическая целесообразность и большое социальное значение замкнутных безотходных производств очевидны. В цветной металлургии имеется реальная возможность создать и освоить в ближайшем будущем ряд технологических схем, особенно на металлургических предприятиях, с полной переработкой промпродуктов и отходов производства.

Контрольные вопросы:

1 Отходы предприятий цветной металлургии.
2 Что является основными видами твердых отходов в металлургическом производстве?
3 Обеднение отвальных шлаков шахтной плавки окисленных никелевых руд.
4 Шлаки медеплавильных заводов.
5 Переработка кеков методом вельцевания.
6 Использование и переработка фосфогипса.
7 Проблема охраны водных источников.
8 В чем заключаются основные направления совершенствования технологии очистки промышленных стоков?
9 Сточные воды металлургических заводов и предприятий

Список использованной литературы:

1 Снурников А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1977.-272с.

2 Б.М.Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. и др. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988, 288 с.

3 Э.А.Туркебаев, Г.Х.Садыков Комплексное использование сырья и отходов промышленности.- Алма-ата: Казахстан, 1988, 140 с.

4 Ужкенов, Б.С. Техногенные минеральные образования предприятий горнопромышленного производства, возможности

их использования и геолого-экономическая характеристика (техногенные месторождения полезных ископаемых) / Б. С. Ужкенов, С. К. Каюпов. - Алматы : РГП "ИАЦ ГМР РК ", 2005. - 103 с.

5 Охрана окружающей среды от загрязнения предприятиями черной металлургии. - М. : Металлургия, 1982. - 208 с.

6 Симонян Л.М. Экологически чистая металлургия. Ресурсосбережения и экология в металлургии : учебное пособие для студ. вузов, обуч. по спец. "Металлургия техногенных и вторичных ресурсов"; / Л. М. Симонян, К. Л. Косырев ; МИСиС, Кафедра электрометаллургии стали и ферросплавов. - М. : "Мисис", 2005. - 95 с.

Заключение

Основы комплексной переработки полиметаллического сырья - дисциплина, изучающая основы комплексного использования минерального, техногенного и вторичного сырья металлургии, а также нынешнее состояние в металлургии.

В конспектах лекций последовательно рассмотрены оценка комплексности использования сырья, утилизация ценных компонентов металлургических газов, использование попутно добываемых нерудных ископаемых, вскрышных пород и других отходов горного производства, комплексная переработка природного и техногенного сырья, а так же показатели уровня комплексного использования сырья

Конспекты лекций «Основы комплексной переработки полиметаллического сырья» являются актуальными для самостоятельной работы студента по изучению данной дисциплины по специальности 5В050709- Металлургия.

ПРОТОПОПОВ АНАТОЛИЙ ВСЕВОЛОДОВИЧ
КОЛЕСНИКОВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

КОНСПЕКТЫ ЛЕКЦИЙ

по дисциплине
«Основы комплексной переработки полиметаллического сырья»

Редактор: Колесников А.С.

Издателство ЮКГУ им М. Ауезова
Подписано в печать «__»____2013г.
Формат 60х84 1/16. Офсетная печать. Усл. п.л. 9,87
Тираж 100 экз. Заказ №__

© Издание Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауезова

Издательский центр ЮКГУ им М. Ауезова, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5