

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ**

ФАКУЛЬТЕТ ГЕОЛОГИИ И ГОРНОГО ДЕЛА

На правах рукописи

УДК 669.531.5

АЛИМОВ БЕГЗОД АБДУГАНИЕВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ
ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

5A310301

Металлургия (цветные металлы)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени

МАГИСТРА

Научный руководитель:

проф. Якубов М.М.

Ташкент 2013г

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
ГЛАВА1. Современное состояние теории и технологии переработки клинкеров цинкового производства	9
1.1. Получение клинкера цинкового производства и способы его переработки	9
1.1.1. Общая характеристика технологических процессов получения цинка и клинкера.....	9
1.1.2. Обжиг цинковых концентратов.....	13
1.1.3. Выщелачивание цинкового огарка и цинксодержащих материалов.....	13
1.1.4. Отделение раствора от твердого остатка	16
1.1.5. Общая характеристика процесса получения медного клинкера в вельц-печи.....	17
1.2. Способы переработки клинкера цинкового производства....	29
1.3. Изыскания методов переработки клинкера цинкового производства в условиях АГМК.....	35
1.3.1. Технологические особенности переработки клинкера цинкового производства на МПЗ АГМК.....	41
1.3.2. Переработка клинкера цинкового производства в отражательной печи АГМК.....	42
2. Объекты и методы исследований	44
2.1. Объекты исследования.....	44
2.2. Используемые реактивы	46
2.3. Методы исследования	48
2.3.1. Описание установки	48
2.3.2. Подготовка проб к исследованию.....	49
2.3.2.1. Методика подготовки пробы	50

2.3.2.2. Проведение ситового анализа	51
3. Лабораторные исследования технологии переработки лежалого медного клинкера методом электрохимического выщелачивания	53
3.1. Электрохлоринация как метод комплексного извлечения металлов из сульфидных руд	53
3.2. Теория электролиза раствора хлорида натрия.....	55
3.3. Проведение экспериментов.....	64
3.3.1. Изучение зависимости извлечения ценных компонентов от концентрации раствора.....	64
3.3.2. Влияние продолжительности электровыщелачивания на извлечение ценных компонентов в раствор	67
3.3.3. Изучение извлечения металлов из растворов.....	71
3.3.3.1. Извлечение металлов из растворов в виде труднорастворимых соединений	71
3.3.3.2. Извлечение меди из полученных растворов ионной флотацией	72
4. Рекомендуемая технологическая схема.....	76
Заключение.....	77
Список использованной литературы.....	80

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Реализация мер в соответствии с важнейшими приоритетами экономической программы, определёнными Президентом Республики Узбекистан Исламом Каримовым на 2013 год, а также продолжение осуществления среднесрочных комплексных программ по повышению конкурентоспособности производимой продукции, развитию отраслей промышленности, производственной, транспортной и коммуникационной инфраструктуры обеспечили в 1 квартале 2013 года сохранение устойчивых темпов роста экономики Республики Узбекистан.

В течении первого квартала 2013 года продолжалась реализация программных мер, направленных на дальнейшую диверсификацию производств и повышение конкурентоспособности экономики, в том числе за счёт сокращения производственных затрат и снижения себестоимости продукции, углубления процессов локализации, технического и технологического обновления производства, расширения номенклатуры производимой продукции.

В Узбекистане найдены практически все элементы периодической системы Менделеева. Сегодня выявлено более 2,7 тысячи месторождений и перспективных рудопроявлений различных полезных ископаемых, включающих около 100 видов минерального сырья, из которых более 60 уже вовлечены в производство. Разведано более 900 месторождений, в которых подтвержденные запасы оцениваются в 970 млрд. долларов США. При этом следует отметить, что общий минерально-сырьевой потенциал оценивается более чем в 3,3 триллиона долларов США [1].

По ряду важных полезных ископаемых, таких как золото, уран, медь, природный газ, вольфрам, калийные соли, фосфориты, каолины, Узбекистан по подтвержденными запасам и перспективными рудам занимает ведущие места не только в СНГ, но и во всем мире.

По производству меди и цинка Узбекистан является мировым лидером, например мощности АГМК по производству меди составляют 100 тыс. тонн в год а по цинку 110 тыс. тонн в год [2].

Снижение содержания металлов в перерабатываемых рудах, всемирное истощение богатых и легко вскрываемых рудных месторождений и повышение требований к охране окружающей среды указывают на необходимость уделения особого внимания на повышение комплексности использования сырья, применения ресурсо и энергосберегающей технологии, утилизации всех ценных компонентов. В отходах и полупродуктах Алмалыкского горно-металлургического комбината накопилось большое количество хвостов обогатительных фабрик, шлаков медного производства и ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ в виде клинкера от переработки цинковых кеков. Эти композиционные материалы содержат цветные, благородные металлы и фактически находятся вне производственного цикла. Вовлечение их в переработку позволит комбинату значительно расширить сырьевую базу без увеличения капитальных затрат на геологические и горные работы [2,3].

Композиционные материалы в виде отходов цветной металлургии как клинкер цинкового производства содержит свыше 2,2 % меди, 2,40 % цинка, 0,01 % кадмия, 1-10 г/т золота, 100-500 г/т серебра и много других ценных компонентов. Около 600 тыс.т такого клинкера уже накоплено в отвалах, причем, при полной загрузке завода, в год образуется дополнительно около 70 тыс.тонн такого ценного композиционного материала.

Вовлечение этих материалов в производство позволит комбинату дополнительно получить тысячи тонн меди, значительное количество благородных металлов и другой ценной продукции. Для получения металлов из медного клинкера требуемого качества необходима соответствующая технология. Несмотря на всю остроту и актуальность проблемы, до сих пор отсутствует современная эффективная, экономически целесообразная

технология извлечения металлов из медного клинкера. Кроме того, из клинкера можно извлекать медь и серебро. Этим определяется актуальность поставленных в диссертационной работе задач, которые соответствуют основным направлениям экономического и социального развития Узбекистана по созданию основ переработки медного клинкера.

В этой связи тема настоящей магистерской диссертации, посвященной разработке технологии переработки клинкера цинкового производства является весьма **АКТУАЛЬНОЙ**.

Степень изученности проблемы. Клинкер представляет собой сложный многокомпонентный комплекс, переработка которой представляет собой сложную технологическую задачу. До настоящего времени рациональной схемы переработки клинкера не существует. Плавить в отражательных печах медной плавки без предварительной подготовка его нельзя из-за высокого содержания углерода. Поиском рациональной технологии переработки клинкера было посвящено много исследований [4-8].

Основным способом переработки клинкера была шахтная плавка совместно с другим медьсодержащим сырьем. Внедренная на некоторых заводах России и стран СНГ, эта технология не отвечала современным экономическим требованиям и не обладала экономической эффективностью [9-11]. Отвалы клинкера продолжали расширяться нанося невосполнимый ущерб окружающей среде из-за проникновения в почву и гидросферу ионов тяжелых металлов (медь, цинк, кадмий, свинец) и других (мышьяк) токсичных веществ.

Предпринимались многочисленные попытки решить проблему и создать высокорентабельную и экологически чистую технологию переработки отвалов клинкера, однако они строились на базе использования различных пирометаллургических приемов, и, следовательно, имели

присущие пирометаллургия недостатки [12-14]. Исследования в этом направлении продолжаются.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.

Данная работа проводилась в рамках выполнения госбюджетной научно-исследовательской работы кафедры «Металлургия» по теме: «Совершенствование технологии переработки руд и концентратов черных и цветных металлов, направленных на повышение комплексности использования сырья и охраны окружающей среды».

Цель работы заключается в исследовании возможности переработки лежалого медного клинкера АГМК, отработка технологического процесса обогащения магнитной сепарации медного клинкера, лабораторные исследования электрохимического выщелачивания хвостов магнитной сепарации.

Идея работы заключается в использовании магнитной сепарации с последующим электрохимическим выщелачиванием хвостов сепарации и извлечения ценных компонентов из медного клинкера.

Новизна работы:

- установлена зависимость растворения соединений цинка, меди, железа, свинца при электрохимическом выщелачивании клинкера.
- разработана рациональная технология переработки медного клинкера.

Объектом исследований послужили отходы производства цинкового завода АГМК - медный клинкер, образующийся при вальцевании концентратов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- подбор и анализ технической и патентной информации по мировой практике переработки медных клинкеров цинкового производства и извлечение благородных металлов из техногенных месторождений;

- отбор технологических проб, исследование вещественного состава и ситовых характеристик, химических и минералогических особенностей медного клинкера;

- лабораторные исследования технологии получения металлов из хвостов магнитной сепарации клинкера на электролизные продукты NaCl.

- лабораторные исследования технологии получения железа с магнитной сепарацией и осаждением в виде труднорастворимых соединений раствора после электрохимического выщелачивания.

Методика исследования - Магнитное обогащение медного клинкера, гидromеталлургическая переработка хвостов обогащения.

Апробация работы: Результаты исследований представлены на научно-практической конференции одаренных студентов «Фан техника таракқиётида ёшлар» (Навои 11 май 2007 год; 2 май 2008 год); республиканской научно – технической конференции (с международным участием) «Геотехнология: инновационные методы недропользования в XXI веке» (2007).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 разделов и заключения, содержит 90 страниц текста, включая 16 иллюстраций, 9 таблиц, список литературы из 23 наименований.

Выражаю глубокую благодарность всем сотрудникам кафедры «Металлургия» ГГФ за постоянную методическую помощь и ценные консультации при подготовке диссертации.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КЛИНКЕРОВ ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

1.1. Получение клинкера цинкового производства и способы его переработки

1.1.1. Общая характеристика технологических процессов получения цинка и клинкера

Извлечение цветных металлов из руд и концентратов и получение их в виде, удовлетворяющем по качеству потребности народного хозяйства, является весьма важной задачей. В зависимости от характера сырья – его химического состава, свойств и качества в цветной металлургии применяют разнообразные технологические процессы для переработки руд и концентратов. В основном они разделяются на пирометаллургические и гидрометаллургические.

Пирометаллургические способы заключаются в обработке руд и концентратов нагреванием при высоких температурах. В отличие от пирометаллургических гидрометаллургические процессы основаны на извлечении металлов из сырья и различных полупродуктов водными растворами кислот и других химических реагентов с последующим выделением металлов из растворов. Для производства цинка применяют оба указанных метода. Сущность гидрометаллургического метода производства цинка заключается в выщелачивании обожженных цинковых концентратов слабым раствором серной кислоты с целью перевода цинка в раствор в виде сульфата, очистки цинкового раствора от примесей, электролитического осаждения металла из очищенного раствора и плавке катодного цинка в индукционных электропечах.

Производственный процесс получения цинка по гидрометаллургической технологии складывается из следующих основных стадий:

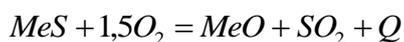
1. Подготовка сырья к металлургической переработке;
2. Обжиг цинковых концентратов;
3. Подготовка обожженных продуктов и других материалов к выщелачиванию;
4. Выщелачивание цинксодержащих материалов;
5. Очистка цинковых растворов от примесей;
6. Электролитическое осаждение цинка;
7. Плавка катодного цинка.

Технологическая схема производства цинка гидрометаллургическим методом представлена на рис.1.1.

1.1.2. Обжиг цинковых концентратов

Первой металлургической операцией в производстве цинка любым методом является обжиг цинковых концентратов с целью перевода сульфидных соединений цинка в окисленные. В процессе обжига сера удаляется с печными газами в виде сернистого ангидрида, а находящиеся в огарке окислы цинка могут быть в дальнейшем выщелочены по гидрометаллургической технологии слабыми растворами серной кислоты для получения сульфатного цинкового раствора или восстановлены углеродом до металла при пирометаллургическом способе.

Окисление сульфидов кислородом воздуха протекает по экзотермической необратимой реакции:



При нагревании сульфидов в воздухе при определенной температуре скорость реакции достигает такой величины, при которой в результате выделения тепла в ходе реакции дальнейший процесс окисления может протекать без подвода тепла извне.

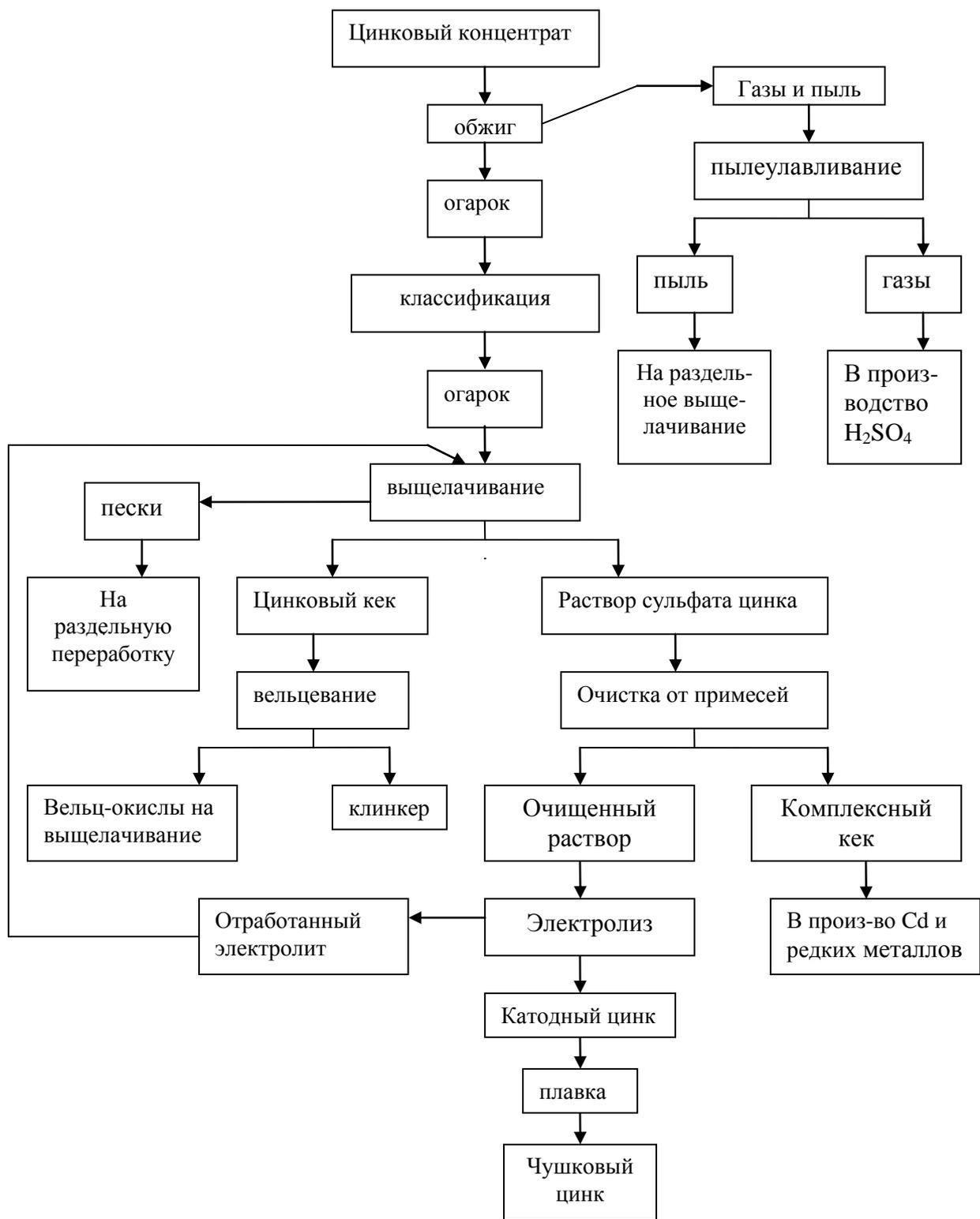
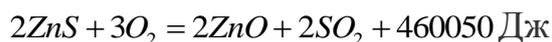


Рис. 1.1. Технологическая схема производства цинка гидromеталлургическим методом.

Для понимания происходящих при обжиге цинковых концентратов процессов необходимо знать поведение всех компонентов концентрата при обжиге.

Соединения цинка. В сульфидных цинковых концентратах цинк представлен главным образом сфалеритом (ZnS) и марматитом ($mZnS \cdot nFeS$). Реакция окисления сульфида цинка с образованием окиси



идет самопроизвольно при температурах, превышающих температуру воспламенения ZnS [1].

В процессе взаимодействия соединений цинка с кислородом одновременно с окислением сульфидов до окиси протекают и другие реакции, имеющие важное значение для получения высококачественного огарка или для последующих технологических переделов гидрометаллургического производства цинка. К ним относятся реакции ферритообразование, сульфатообразования и получения силикатов цинка, растворимых силикатов цинка, растворимых в слабой серной кислоте. [1]

Ферритообразование. При наличии в цинковых концентратах минерала марматита или сульфидов железа в процессе обжига образуется метаферрит цинка $ZnO \cdot Fe_2O_3$, который не растворяется в слабой серной кислоте и остается неизменным в остатке от выщелачивания огарка, снижая тем самым прямое извлечение цинка в раствор. Количество образующегося метаферрита цинка тем больше, чем выше содержание железа в цинковом концентрате.

Сульфатообразование. Длительной практикой установлено, что в обожженном концентрате необходимо оставлять 3-4% сульфатной серы. Недостаток водорастворимых сульфатов в огарке вызывает повышенный расход серной кислоты, идущей на пополнение ее убыли в гидрометаллургическом цикле, а избыток их приводит к чрезмерному увеличению удельного веса растворов и ухудшению отстаивания пульпы. [1]

Силикатообразование. Кремнезем является вредной примесью в цинковых концентратах и содержание его в них стремятся снизить до минимума. В процессе обжига кремнезем образует с окислами тяжелых цветных металлов (цинк, свинец) легкоплавкие соединения – силикаты, вызывающие оплавление материала в печи. Кроме того при выщелачивании огарка, содержащего силикаты, слабой серной кислотой кремнезем частично переходит в раствор и ухудшает затем отстаивание и фильтрацию пульпы. [3]

Соединения меди. В цинковых концентратах медь присутствует в виде минералов халькопирита, халькозина и ковеллина. Все сульфиды меди при обжиге превращаются в сульфаты. С повышением температуры эти сульфаты разлагаются, образуя окись меди. Окись меди в свою очередь взаимодействуя с кремнеземом и окисью железа образует силикаты и ферриты, нерастворимые в разбавленной серной кислоте. Опыт показывает, что 60-70% меди остается в обожженном концентрате в нерастворимом виде. [3]

Соединения железа. В результате окисления сульфидов железа при температуре обжига выше 600°C в огарке остается только окись железа, т.к. сульфат железа при этой температуре разлагается.[1] При температуре выше 650 °C окись железа связывает в ферриты, окислы цинка, свинца и кадмия.

Соединения свинца. Присутствие свинца в цинковых концентратах нежелательно, так как в процессе обжига окислы и сульфат свинца образуют с кремнеземом легкоплавкие силикаты, вызывающие оплавление материала в печи, переход кремнезема в раствор и ухудшение отстаивания и фильтрации пульпы при выщелачивании огарка.

1.1.3. Выщелачивание цинкового огарка и цинксодержащих материалов

Основная цель выщелачивания возможно более полное извлечение в раствор цинка и других полезных компонентов сырья при минимальном загрязнении раствора вредными примесями.

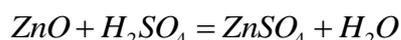
При выщелачивании огарка, возгонов и пылей серной кислотой происходит растворение окислов цинка и других металлов. Цинковый раствор определяют отстаиванием или фильтрацией и подают на очистку от примесей, а кеки после промывки направляют на дальнейшую переработку.

Независимо от применяемых технологических схем в гидрометаллургии цинка различают, как правило, две ступени процесса выщелачивания, осуществляемых в одном или разных аппаратах и следующие одна за другой. Первая заканчивается при содержании в растворе серной кислоты 2-3 г/л, а вторая при $pH=4,8 \div 5,6$. Извлечение в раствор цинка, кадмия, меди, редких металлов, а также ряда примесей (железа, мышьяка, сурьмы, кремнекислоты) происходит главным образом в первой ступени.

Во второй ступени при нейтрализации раствора избыток огарка или возгонов протекают процессы гидролитической очистки от примесей, перешедшие в раствор на первой ступени выщелачивания. [1]

Соединения цинка. В обожженном концентрате цинк находится в основном в виде $ZnO, ZnSO_4, ZnO \cdot Fe_2O_3, 2ZnO \cdot SiO_2$ и ZnS .

Окись цинка растворяется в серной кислоте по реакции



Сульфат цинка ($ZnSO_4$) легко растворяется в воде и на него кислота не расходуется.

Феррит цинка ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) растворяется в слабой серной кислоте значительно труднее, чем окись цинка. Значительная часть феррита цинка соединяется в кеке.

Кремнекислый цинк ($2ZnO \cdot SiO_2$) сравнительно легко растворяется в слабой серной кислоте.

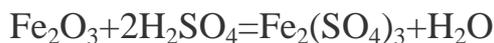
Соединения кадмия. Оксидные соединения кадмия легко растворяются в серной кислоте. Феррит и сульфид кадмия же не растворяются в слабой серной кислоте и переходят в кек.

Соединения меди. В обожженном продукте медь находится в основном в виде $CuO, CuSO_4, CuO \cdot Fe_2O_3$ и $CuO \cdot SiO_2$. При выщелачивании огарка, возгонов и пылей в первую очередь легко растворяются сульфат и окись меди, в результате 50-60% этого металла переходит в раствор. [1] Феррит меди, так же как и феррит цинка, практически не растворяется в слабой серной кислоте и остается в кеке.

Соединения железа. Основное количество железа поступает на выщелачивание с обожженным концентратом, в котором оно находится в виде FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4 , ферритов цинка, меди, кадмия и других металлов, а также частично в форме сульфата. В свинцово-цинковых возгонах и пылях содержание железа невелико и колеблется от десятых долей до 2%. Наиболее легко взаимодействует с серной кислотой закись железа по реакции



Трехвалентные соединения железа плохо растворяются в слабой серной кислоте, образуя незначительное количество сульфата окиси железа в результате реакции



В кислом растворе по окончании выщелачивания содержится до 90% двухвалентного железа и только 10% трехвалентного в огарке.

Всего в раствор переходит 4-5% железа от содержания его в огарке. Некоторое количество железа (1-1,5 г/л) необходимо для последующей гидролитической очистки раствора от мышьяка. [4]

Соединения свинца. Присутствие свинца в цинковых концентратах нежелательно, так как в процессе обжига окислы и сульфат свинца образуют с кремнеземом легкоплавкие силикаты, вызывающие оплавление материалов

в печи, переход кремнезема в раствор и ухудшение отстаивания и фильтрации пульпы при выщелачивании огарка.

Кремнезем в свободном виде не взаимодействует с серной кислотой, но, будучи связан с окислами свинца и цинка в силикаты, легко переходит в раствор.

Золото не растворяется в слабой серной кислоте и полностью остается в кеке.

1.1.4. Отделение раствора от твердого остатка

Отделение раствора сульфата цинка от твердого остатка осуществляется в основном двумя способами: сгущением и отстаиванием пульпы и ее фильтрации.

Твердый остаток от выщелачивания обожженного продукта (цинковый кек) выпускают из сгустителей в виде очищенной пульпы, содержащей до 50% раствора (ж:т=(10,8÷1):1). Сгущенную пульпу предварительно подвергают фильтрации на вакуум –фильтрах. Осадок цинкового кека с вакуум-фильтров поступает на сушку далее на вельцевание.

Отходы горно-металлургического производства занимают огромные площади, которые могли бы использоваться сельским хозяйством, загрязняют воздушную и водную среду. К таким отходам относятся и клинкер цинкового производства АГМК. Техногенное месторождение состоящее из клинкера цинкового производства образовано в результате эксплуатации месторождений Кургашинокан, Чал-ата, Сардоб, Алтын-Топган, Учкулач, Пой-Булак, характеристики и особенности которых хорошо изучены.

Клинкер цинкового производства является продуктом обесцинкования кеков, от выщелачивания огарка от обжига цинковых концентратов или шлаков свинцовой плавки. Обесцинкование ведется во вращающихся

трубчатых печах от 40 до 90 м длиной (вельц-печах). В процессе вельцевания (обесцинкования) извлекается 87-88% цинка, 80-82% кадмия. Остальное количество, а также 95% меди, благородных металлов концентрируются в клинкере. [1]

В некоторых случаях в шихту вельц-печей вводят и другие оборотные продукты свинцового и цинкового производства: пыли, раймовку, дроссы, а также окисленные цинковые руды. Содержание коксика в шихте доводят до 40%, иногда в состав шихты входит известняк. Отходящие газы вельц-печей содержащие цинковые пары и горючие компоненты дожигаются, охлаждаются после улавливания цинковых возгонов в рукавных фильтрах, сбрасываются в воздушный бассейн. Обесцинкованная шихта, после прохождения через вельц-печь собственно и является клинкером. В клинкере цинкового производства помимо меди и остаточного цинка, содержатся остаточное железо, диоксид кремния, диоксид кальция и другие компоненты шихты.

Железо в клинкере частично восстановлено до металла. В клинкере содержится также около 12-15% иногда доходит до 25% непрореагированного коксика. [1]

Обесцинкование в вельц-печах используется только на предприятиях СНГ и Болгарии. В других странах используются или пирометаллургическая схема, или довыщелачивания кеков (ярозит-процесс), обеспечивающие извлечение как цинка, так и благородных металлов.

1.1.5. Общая характеристика процесса получения медного клинкера в вельц-печи

Общие сведения процесса вельцевания. Вельц процесс применяется для переработки материалов с низким содержанием летучих металлов путем нагревания их во вращающейся трубчатой печи до температуры, при которой

извлекаемый металл возгоняется. Возогнанный металл увлекается газами, образованными в печи, и улавливается в виде пыли, обогащенной возгоночным металлом. Этот процесс может быть применен в промышленном масштабе для извлечения Zn, Pb, Cd, In, Sn, Hg, As, Sb, Mo. Часть этих металлов возгоняется в виде паров металлов (Zn, Cd, Hg), некоторые в виде сульфидов (Pb, Sn, As, Mo), хлоридов (In), оксидов (Sb, As). Серебро также частично возгоняется в вельц-печах. [1]

Шихту вельц-печи составляют из подсушенных цинковых кеков, оборотных продуктов и других цинксодержащих материалов. В качестве топлива применяют коксик, измельченный до 5-6 мм. Расход коксика составляет по 50% к массе кека. Коксовую мелочь добавляют не только как горючее, но и как материал, впитывающий расплавленные вещества и предупреждающий спекание компонентов шихты. Хорошо перемешанные цинксодержащие материалы и коксик подают в верхний загрузочный конец печи через водоохлаждаемую трубу.

Перед пуском печь нагревают мазутом или газом. В дальнейшем процесс идет за счет горения углеродистого восстановителя, находящегося в шихте.

Передвигаясь при вращении вдоль печи, шихта вступает в контакт с горячими газами, идущими противотоком, теряет влагу и нагревается. Температура газов в верхней голове печи не превышает 550-650°C. В конце верхней зоны печи, расположенной на $\frac{1}{4}$ ее длины, шихта воспламеняется и поступает далее в зону возгонки, или зону максимальных температур (1100-1300 °C). Зона возгонки занимает $\frac{3}{4}$ длины печи. [5]

По мере передвижения к разгрузочному концу печи шихта все более объединяется цинком и свинцом. В низкой разгрузочной головке печи температура поддерживается около 1100 °C. При этой температуре из печи выходит раскаленный материал, называемый клинкером. Пары цинка, соединений свинца, выходящие из шихты в зоне возгонки, окисляются и

выносятся топочными газами по системе газоходов в пылеулавливающие устройства.

Продуктами вельцевания цинковых кеков являются: свинцово-цинковые возгоны, содержащие 50-55% цинка и 10-15% свинца, некоторое количество кадмия, редких металлов и клинкер состоящий в основном из металлического железа (до 50%), углерода (20-40%), шлакообразующих и содержащих до 1% Zn, 0,3% Pb, 2-3% Cu, золото и серебро.

Физико-химическая характеристика процесса. Для того чтобы правильно оценить роль тех или иных физико-химических процессов разделения элементов по различным продуктам вельц-процесса, целесообразно рассмотреть условия, в которых они реализуются. Это прежде всего распределение температур и условия массопередачи во вращающихся печах.

Вращающаяся печь представляет собой футерованный барабан, установленный под небольшим углом к горизонту, и является не только реактором, но и транспортным устройством непрерывного действия, причем характер перемещения материала в печи оказывает существенное влияние на тип массообмена между конденсированной и газовой фазами внутри аппарата. Печь как труба, не полностью заполненная сыпучим материалом, работает в «перекатном» режиме, типичном для стержневых и барабанных грануляторов. Работа в печи осуществляется при скоростях вращения значительно ниже критической и характеризуются отсутствием свободного падения материала в газовом объеме. При вращении трубы по мере достижения угла естественного откоса материал сыпается по поверхности сечения. Степень заполнения рабочего пространства материалом (s) связана с центральным углом сегмента (λ) соотношением (1.1)

$$S = \lambda / 360 - \sin \frac{\lambda}{2} \pi \quad (1.1)$$

В печи, кроме пересыпания, вследствие наклона после каждого цикла подъем-скатывание материал перемещается в сторону более низко расположенного разгрузочного конца.

В процессе скатывания шихты по откосу высвобождается заключенная между ее частицами газовая фаза, которая смешивается с движущимся вдоль печи газовым потоком и удаляется таким образом от места ее выделения. Поток газа через непересыпающуюся часть шихты, если в ней мало высоколетучих материалов, отсутствует. Поэтому в ней возможны лишь диффузионные процессы – насыщенные газовой фазы, заключенной между частицами шихты, летучими элементами и соединениями. Передача паров элементов и соединений, давление пара которых меньше внешнего, в газовый поток, проходящий по печи, осуществляется в этом случае преимущественно путем конвективного массообмена между потоком и пересыпающейся частью шихты. Количественно конвективный массообмен связан с объемом пересыпающегося материала.

Если же в реакционной массе много легковосстановимых и легкоиспаряющихся соединений, давление пара которых в данной зоне температур превышает внешнее, то названные продукты будут удаляться из шихты благодаря вынужденной диффузии. Интенсивность массопередачи при этом будет определяться сопротивлением слоя и скоростью реакций, генерирующих газообразные продукты.

Перекачивание материала существенно влияет на реакционную способность составляющих шихты. В частности, возможно обновление поверхности восстановителя за счет удаления с нее золы.

По характеру тепло - и массообмена вращающаяся трубчатая печь имеет формальное сходство с ретортой: подводимой извне поток тепла вызывает определенные физико-химические процессы, сопровождающиеся возникновением потоков вещества, переносящих элементы из шихты в

газовую фазу или из одних конденсированных фаз в другие в пределах реакционной массы.

Однако в отличие от реторты с периодической загрузкой, где реакции со временем затихают, в каждой зоне вращающейся трубчатой печи все физико-химические и тепловые процессы протекают стационарно.

Известно, что результаты стационарных процессов зависят от движущих сил и сопротивлений. В нашем случае движущими силами являются равновесные давления паров для летучих объектов и изменения химических потенциалов при других реакциях. Роль сопротивлений играют кинетические особенности тех или иных реакций, а также диффузия как в газовой, так и в конденсированной фазе. Кроме того, решающее значение часто имеет теплопередача. [6]

С определенным допущением можно утверждать, что в вельц процессе всегда принимают участие три компонента: цинксодержащая шихта, твердый углеродистый восстановитель и кислород воздуха. О роли твердого углеродистого восстановителя следует сказать особо. Он является топливом в печи и восстановителем соединений цинка, свинца, железа и других элементов, а также уплотнителем шихты. На восстановительные процессы расходуется 20-30% углерода коксика, на процессы горения непосредственно за счет воздушного дутья с выделением тепла для создания необходимой температуры в печи 30-40%, а на уплотнение клинкера 15-20%.

По мнению большинства авторов, независимо от вида вельцуемого материала вельц-печь можно условно разделить на три зоны. Рассмотрим процессы проходящие в каждой из зон на примере вельц-печи с размерами: длина 41, диаметр 2,5м.

Первая зона – сушка и подогрев шихты – располагается на длине 8-10 м от загрузочного конца вельц-печи. В этой зоне удаляется свободная и связанная влага, шихта нагревается до температуры начала реакций. По мере продвижения шихты в печи температура материала растет, а тепловой поток

в интервале, где происходит интенсивное испарение влаги, резко падает, а затем вновь начинает расти. Газ в этой зоне является греющей средой. Роль массообменных процессов в этой зоне велика, так как при испарении свободной связанной влаги 25,56% тепла из шихты возвращается обратно в газовую фазу, причем в газовый поток переходит большая масса с малой температурой по отношению к температуре газового потока, вследствие чего температура газового потока понижается с 1293 до 993К.

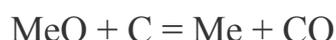
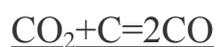
Вторая зона – восстановление сульфатов – располагается от 10-го до 20-го метра длины. В этой зоне разлагается 94,3% сульфатов, причем наиболее интенсивно сульфаты разлагаются на 18-20 метре длины печи, где температура достигает 1373-1473К и содержание сульфатов в шихте еще довольно высокое (50-55% от первоначального). В этой зоне возгоняется примерно 21% цинка и улетучивается кадмий. Здесь же 30% трехвалентного железа восстанавливается до двухвалентного, 13% - до металлического, а также восстанавливаются оксиды других металлов. Реакции восстановления являются эндотермическими и требуют значительного количества тепла, которое выделяется при сгорании коксика, еще недостаточно, чтобы обеспечить протекание эндотермических реакций разложения сульфатов и ферритов. В зоне восстановления сульфатов и ферритов теплообмен излучением от газовой фазы к шихте играет основную роль. Всего шихта в зоне восстановления сульфатов получает 7236338 кДж/ч тепла. Из них 97,87% тепла шихта получает за счет излучения, 1,13% - за счет конвекции и 1% - за счет горения коксика. Из шихты в газ за счет тепломассопереноса продуктами восстановления возвращается 13,6% тепла. На участие восстановления возвращается 13,6% тепла. На участие восстановления сульфатов в газовой фазе происходит сгорание паров цинка и оксида углерода с выделением 2334532 кДж/ч тепла.

Третья зона – возгонка цинка – расположена от 20-го до 33-го метра длины печи. В этой зоне интенсивно развиваются процессы восстановления

оксида цинка и возгоняется до 70% цинка. Наиболее интенсивно возгонка цинка происходит в зоне 23-го ÷ 33-го метров длины печи, т.е. в зоне наибольших температур.

Четвертая зона – формирование клинкера – расположена на 33-41-м метрах от загрузочного конца вельц – печи. В зоне клинкерообразования возгоночные процессы постепенно прекращаются, здесь идет преимущественно восстановление соединений железа. Температура шихты снижается за счет отдачи тепла газовому потоку и получения через разгрузочное отверстие печи в окружающую среду и становится на выходе печи 1433К. в этой зоне затрачивается примерно 70% всего кислорода, который расходуется на горение углерода. Ввиду большой разницы температур шихты и газового потока в зоне образования клинкера очень велика роль теплообмена излучением и конвекцией. Однако определенную роль в нагреве газового потока в этой зоне все таки играет термические реакции сгорания СО до СО₂ в результате которой в газовой фазе выделяется 6469986 кДж/ч тепла.

Выше было сказано, что, несмотря, на идеальные условия в вельц-печи, восстановление оксидов металлов углеродом ограничено (не более 2%) в связи со слабой взаимной диффузией твердых веществ. Последнее является лимитирующим фактором. Основным восстанавливающим реагентом при вельцевании является оксид углерода, образующийся при окислении коксика кислородом воздуха. Образующийся при восстановлении оксидов СО₂ взаимодействует с углеродом по известной реакции Будуара[1]



Поведение соединений цинка. Материалы, поступающие на переработку в вельц-печи, содержат цинк как в металлическом виде (дроссы, изгарь), так и в форме различных соединений: оксидов (дроссы, отходы

оцинкования и т.д.), ферритов (цинковые кеки), карбонатов (окисленные руды, шламы очищенных сточных вод), силикатов.

Карбонат цинка начинает разлагаться при 140°C, а при 440 °С процесс практически завершается:

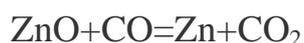


В зоне восстановления сульфатов происходит восстановление сульфата цинка в присутствии углерода по реакции



Восстановление оксида цинка углеродом. Вопрос о восстановлении оксида цинка оксидом углерода с образованием газообразного цинка изучали E.S. Truesdale, R.K. Waring, М.М. Лакерник, А.И. Окунев.

Для зависимости равновесия реакции



от температуры предложено уравнение

$$\lg K_p = 6,12 - 9680 / T$$

Большинством исследований установлено, что оксид цинка активно восстанавливается оксидом углерода при температуре, близкой к 1000°C, и легко окисляется диоксидом углерода при 400 °С и выше.

Реакция восстановления оксида цинка протекают по адсорбционному механизму и существенной стадией реакции является десорбция паров восстановленного цинка, которая может лимитировать весь процесс восстановления.

Для огневого обогащения во вращающейся трубчатой печи большой интерес представляет восстановление оксида цинка в присутствии твердого углерода:



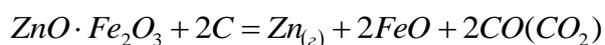
Восстановление оксида цинка углеродом сопровождается испарением образовавшегося металла.

Если при восстановительном обжиге в шихте содержится много оксидом железа, то оксиды также восстанавливаются и становится возможным взаимодействие между оксидов цинка и металлическим железом по уравнению



При этом цинк также переходит в газовую фазу.

Восстановление феррита цинка. Изобарный потенциал углетермического восстановления феррита цинка, по данным справочной литературы, для реакции



имеет следующие значения:

$$\Delta z = -614600 - 190,5T, \text{ Дж/моль}; \quad \Delta H_{18} = 614,6 \text{ кДж/моль.}$$

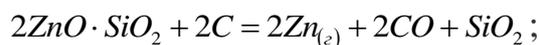
Исследования по восстановлению феррита цинка, проведенные в интервале температур 500-1050°C показали, что в продуктах опытов, проведенных при 500 °C, рентгеноструктурным анализом были обнаружены оксид цинка, шпинель и цементит. В шпинельную фазу входят как исходный феррит цинка, так и образовавшийся при восстановлении магнетит. Следовательно, при этих условиях наблюдается восстановление только оксида железа, но не оксида цинка. [10]

В продуктах опыта, проведенного при температуре 700 °C, рентгеноструктурным анализом было обнаружено большое количество оксида цинка и α -железа, в небольшом количестве присутствуют цементит и шпинель.

При температуре 800-900 °C наблюдалось восстановление не только оксида железа до металла, но и оксида цинка, причем образующийся металлический цинк возгонялся. В продуктах реакции было обнаружено лишь небольшое количество оксида цинка и все железо в металлической форме.

Восстановление феррита так же, как и смеси оксидов железа и цинка, протекает ступенчато, с последовательным образованием магнетита и последующим восстановлением оксида цинка. [7]

Восстановление сульфида цинка. ZnS взаимодействует с углеродом при 1200-1300 °С и выше по реакции



$$\Delta z = 263600 - 189,5T \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H = -236,6 \text{ кДж/моль}$$

и реакции восстановления оксида цинка показывает, что силикат цинка восстанавливается сложнее оксида цинка.

Введение добавок карбонатов калия и натрия меняет кинетический характер кривых восстановления и повышает скорость восстановления $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$

Поведение соединений свинца. Самостоятельно для отгонки свинца из промпродуктов вельцпроцесс не используют. Однако при переработке свинцово-цинковых материалов контроль вельцевания ведут по остаточному содержанию в клинкере не только цинка, но и свинца.

Свинец в газовую фазу может быть переведен в виде сульфида, оксида или металла. В цинковом кеке свинец содержится в виде сульфата, разложение которого завершается в первой половине печи. Оно сопровождается увеличением количества сульфида, силиката, и главным образом, металлического свинца в реакционной массе. [10]

Количество свинца в реакционной массе монотонно убывает по мере продвижения ее по печи. Скорость процесса возгонки проходит через максимум, причем максимум наблюдается в зоне печи, имеющей наивысшую температуру.

Поведение соединений кадмия. Наибольшей летучестью из основных металлов в процессе вельцевания обладает кадмий.

Остаточное количество кадмия по мере продвижения материала вдоль печи монотонно снижается, и полностью переходит в газовую фазу уже на первые 60% длины. [11] В газовой фазе вельц-печи металлический кадмий окисляется кислородом по реакции



Поведение соединений индия. В составе цинковых кеков индий представлен, в основном в форме оксида In_2O_3 . перерабатываемые кеки содержат сульфиды и сульфаты металлов, поэтому в условиях вельцпроцесса может иметь место взаимодействие металлического индия с сернистым газом, вероятность образования сульфидов возрастает с ростом температур и давления SO_2 . Сульфиды индия малолетучи, и вероятнее всего, растворяются в штейновом расплаве. Опыты показали положительное влияние добавки при содержании оксида кальция в загружаемой шихте до 7%. Увеличение содержания CuO в шихте с 3 до 7% улучшило возгонку индия на 2,8%, снизив содержание индия в остатке после обжига с 218 до 194 г/т.

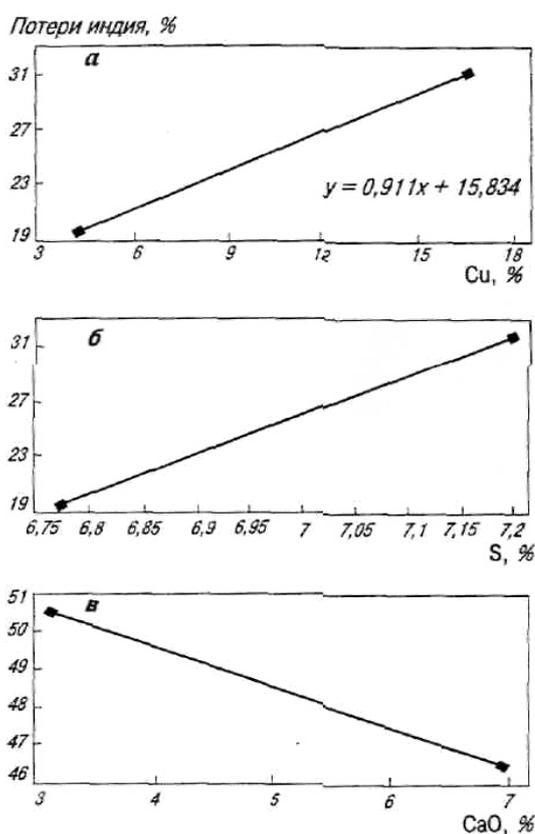


Рис. 1.2. Зависимость количества индия, оставшегося в клинкере после восстановительного обжига (потери индия) от содержания меди (а), серы (б) и оксида кальция (в) в исходной шихте.

Поведение соединений железа. При продвижении материала в печи доля реакционной массы постоянно возрастает. Доля трехвалентного железа в реакционной массе непрерывно снижается, а доля двухвалентного железа в середине печи проходит через максимум и при дальнейшем продвижении материала уменьшается с 60 до 20-22%. [12]

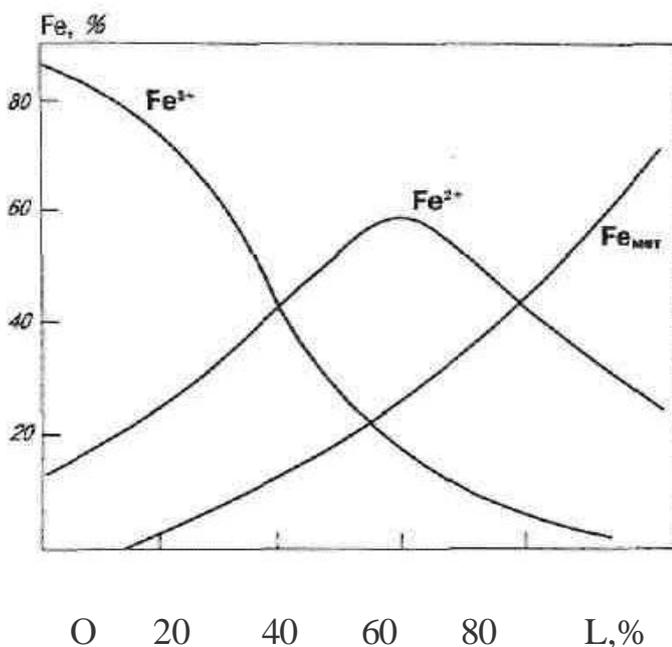


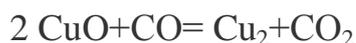
Рис. 1.3. Доля форм железа в реакционной массе печи.

Поведение соединений меди. При нагревании до температуры выше 500°C CuS диссоциирует с получением Cu₂S и S₂.

Сернокислая медь CuSO₄ плавится при 200°C. При нагревании она диссоциирует по реакциям:



Реакция восстановления CuO оксидом углерода протекает по уравнению



Медь может участвовать в возгоне цинка из сульфида. При формировании клинкера она практически полностью сульфидируется и образует с

сернистым железом штейн. Содержащий небольшое количество цинка, свинца и индия.

Поведение золота и серебра. Золото и серебро при вельцевании не возгоняется и остаются в твердом остатке.

Большое содержание углерода в клинкере затрудняет его дальнейшую переработку в медеплавильном производстве.

1.2. Способы переработки клинкера цинкового производства

Основным способом переработки клинкера является шахтная плавка медного или свинцового сырья. Так, на Карабашском медеплавильном заводе клинкер составляет около 35% шихты и перерабатывается в шахтных печах по рекомендации института Гинцветмет. Этот способ используется на ЧЭЦЗ и УКСЦК. Важное значение имеет содержание в клинкере до 20% углерода, заменяющего дорогостоящий кокс при шахтной плавке.

Переработка клинкера в шахтных печах имеет ряд недостатков: неустойчивый ход плавки, большой механический пылеунос, низкое извлечение меди, и рассеянных элементов (германия, селена, индия, галлия, теллура). В настоящее время стоит вопрос о прекращении переработки клинкера в шахтных печах.

Первые опыты по обогащению клинкера относятся к 1940 году. Советские ученые С.И. Митрофанов и П.Ф. Еремин показали, что из клинкера применяя отсадку, магнитную сепарацию и флотацию можно выделить тяжелую фракцию, обогащенную металлами и коксик.

Мокрая магнитная сепарация различных классов крупности клинкера показала, что степень концентрации меди в магнитном продукте резко падает с уменьшением крупности материала. Вместе с тем, в хвосты магнитной сепарации переходит до 70% меди. Но для отдельных видов клинкера магнитная сепарация положительных результатов не дает. [13]

Магнитной сепарации подвергали также клинкеры, полученные при вельцевании шлаков свинцовой плавки. В период длительной работы вельц печи УКСЦК магнитный концентрат полученный из клинкеров, использовали в свинцовом производстве для фьюмингования жидких шлаков, в качестве цементатора свинца из жидких штейнов.

Магнитный концентрат может быть использован вместо чугуновой стружки как цементатор при обогащении окисленных медных руд по методу Мостовича. Применение магнитного концентрата позволяет интенсифицировать процесс измельчения осадителя и повысить извлечение меди в концентрат до 84% при содержании её 30-33%.

Исследованиями установлено, что отсадка и концентрация на столах дробленного до 6 мм клинкера обеспечивает высокие результаты. Так при исходном содержании меди и углерода 1,11% и 20,7%, получен концентрат (выход 20%), содержащий 1,31% меди и 4,3% углерода при извлечении 93,5% и 16,5% соответственно. Хвосты отсадки получены с содержанием углерода 84%. Полученный в результате коксик близок к товарному и может быть использован в процессе вельцевания.

С целью получения более богатого медного концентрата, обогащенного благородными и редкими металлами возможно применение комбинированных схем, предусматривающих сочетание отсадки с магнитной сепарацией или флотацией. Перед магнитной сепарацией концентрат отсадки необходимо измельчить до -2,-1мм. Флотация позволяет получать богатый медный концентрат, чем магнитная сепарация, однако при этом снижается извлечение благородных металлов.

Флотационное обогащение позволяет получать угольный, медный концентраты и отвальные хвосты. Металлургические заводы мира уже длительное время применяют для утилизации отходов и полупродуктов.

Флотационное, пневматическое, гравитационное обогащение. На заводах «Рисдон»(Австралия), «Косака»(Япония), «Трейл»(Канада)

используют флотацию кислых кеков выщелачивания, а на заводе «Фридрих Август»(Германия)- отсадку раймовки, на заводах «Хитачи»(Япония), «Оутокумпу»(Финляндия)- флотацию конвертерных шлаков, при этом извлечение меди составляет 84-92%.

В Болгарии долгое время перерабатывали клинкер по технологии, включающей магнитную сепарацию последующую металлургическую переработку магнитной фракции в электропечи и в шахтной печи в качестве добавок основной шихте. В настоящее время клинкер обогащают в тяжелой суспензии.

Для переработки клинкера были попытки использовать хлоридовозгонный обжиг и методы обогащения.

В перспективе значительная доля клинкера должна использоваться в качестве топливозаменяющей добавки при эксплуатации серии ПЖВ (БГМК, СУМЗ).

На Алмалыкском ГМК и ДГМК проводились работы по освоению переработки клинкера цинкового производства в конвертерах. За счет этого удалось увеличить в 2-2,5 раза количество перерабатываемых оборотных материалов, снизить содержание меди в шлаках с 3,5% до 2,5-1,5%. Отлично также снижение содержания в шлаках золота и серебра с 2,5-9 и 12-13 до 0,4-1,3 и 2,8-7,6 г/т соответственно. Содержание SO_2 в газах конвертера и стойкость футеровки осталось без изменения.

Последние два вывода вызывают, исходя из опыта пироселекции обоснованное сомнение. Несмотря на ряд полученных положительных результатов, работы в этом направлении были прекращены по следующим причинам:

- горение по газоходному тракту углеродсодержащей части клинкера;
- сложности с подачей и хранением клинкера в связи с его склонностью к спеканию в силосах и бункерах.

В НРБ для переработки клинкера используют его обогащение в тяжелых суспензиях с магнитной сепарацией тяжелой фракции. Магнитная фракция перерабатывается в электропечи на одном из предприятий.

Испытан способ переработки клинкера совместно со свинцовыми шлаками в отношении 1:4-1:6. При этом был получен штейн с содержанием 5-6% меди и до 600г/т серебра, а также возгоны с содержанием 58-63% цинка и 8-16% свинца.

Содержание в обедненном шлаке меди, цинка, свинца, серебра составляло 0,15-0,2%, до 1% и 12-14% соответственно при удельном проплаве 4,2-4,5 т/м² сутки. Расход электроэнергии составил 790-880 кВт/т шихты.

В других странах клинкер не производится в связи с полным переводом цинкового производства на ярозит процесс или другие схемы, обеспечивающие извлечение благородных металлов.

В ФГУП ВНИИХТ была разработана и запатентована (Пат.9401504/02 РФ) комплексная, безотходная технология переработки клинкера гидromеталлургическим путем. Сущность ее заключается в последовательном и селективном выделении из измельченного клинкера сначала меди (а также цинка) выщелачиванием серной кислотой при нагреве всего до 60-80⁰С и цементации железным скрапом, затем извлечении золота (серебра) из отмытого водой твердого остатка сорбционным цианированием и флотационным выделением угля (кокшика) из отвальной пульпы. Технология предусматривает выделение благородных металлов по хорошо известному высокоэффективному процессу сорбционного цианирования в пульпе с использованием анионита АМ-2Б и последующей тиомочевинной десорбцией. (рис.1.4.)

Основным преимуществом этой гидromеталлургической технологии является возможность комплексной и безотходной переработки с полной

утилизацией громадных отвалов клинкера с высоким извлечением в товарную продукцию:

- золота и серебра на 80-90 и 55-65% соответственно в виде сплава Доре (1,7% золота, 98% серебра);
- меди на 90-95% в виде медного порошка (95% меди);
- угля (коксика) на 95% в угольный концентрат (90% углерода), являющейся энергетическим топливом;
- силикатных хвостов (70% кремнезема) и гипсогидратного кека, пригодных для использования в производстве стройматериалов.

технология универсальна по отношению ко всей массе отвалов клинкера, подлежащих утилизации, поскольку ее показатели и, в

- первую очередь, остаточное содержание ценных компонентов после извлечения практически не зависят от их содержания в клинкере, его состава, степени окисленности, крупности и т.п. Эта технология предусматривает:

- замкнутый водооборот, исключая загрязнение гидросферы района сточными водами; что же касается пыле- и газовой выделений, то они, естественно, отсутствуют практически полностью;

- выделение мышьяка в виде продукта, пригодного для безопасного захоронения, использование в качестве основных реагентов наиболее дешевых и доступных сегодня - серной кислоты, известняка и железного скрапа;

- полную утилизацию клинкера с ликвидацией колоссальных отвальных полей для последующей рекультивации территории;

- применение современного высокопроизводительного промышленного оборудования.

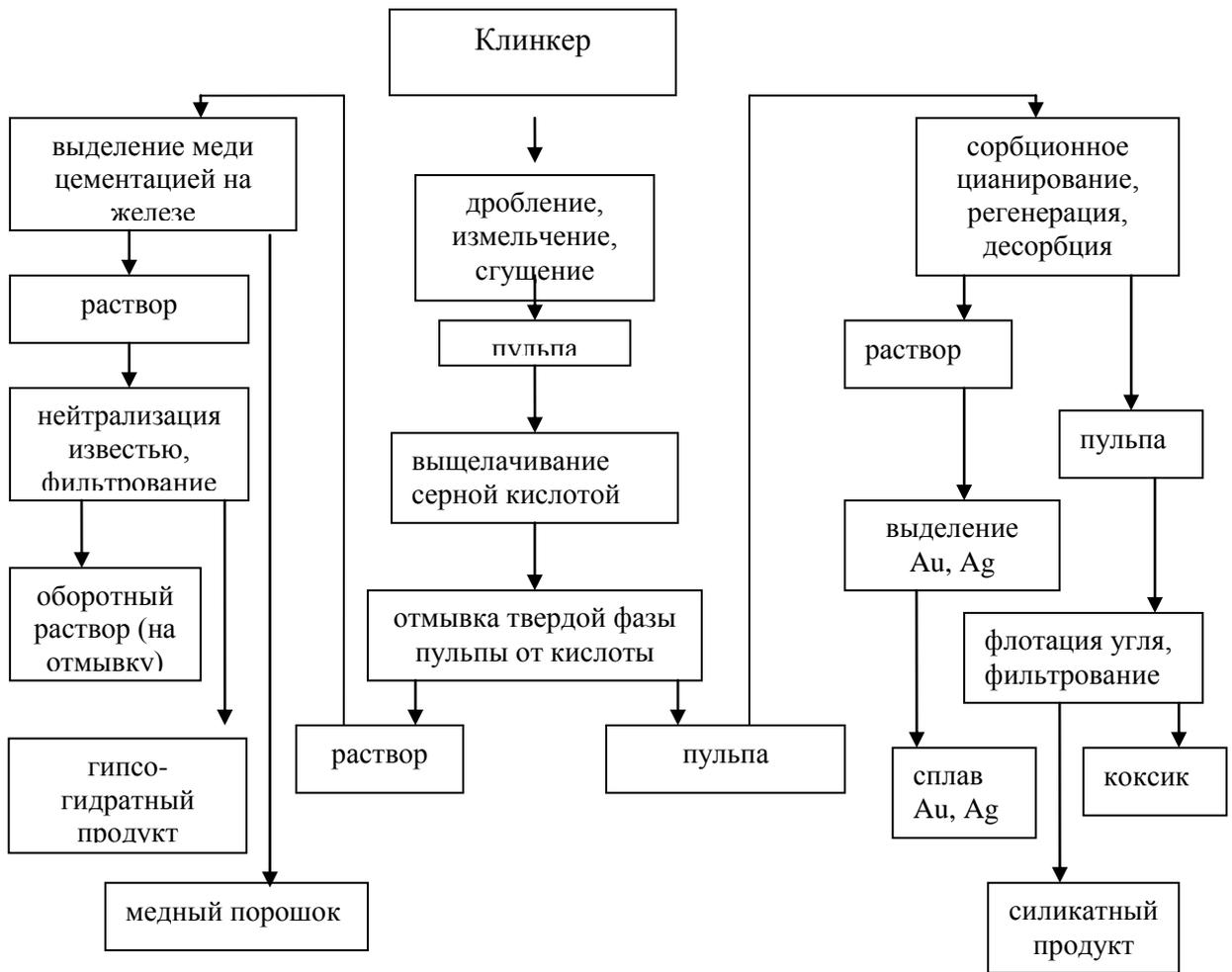


Рис.1.4. Блок схема комплексной безотходной переработки клинкера

За последнее время в ФГУП ВНИИХТ были выполнены исследования, направленные на совершенствование гидрометаллургической технологии. В первую очередь это относится к разработке альтернативного цианидного способа выщелачивания благородных металлов (рис.1.5.). Полученные результаты показали возможность эффективного применения бесцианидного процесса извлечения золота. В этом случае не требуется применения сорбционной технологии (операции сорбция-десорбция, регенерация сорбента) и последующего децианирования пульпы, что приводит к снижению капитальных затрат и эксплуатационных расходов на 20-30%.

Таким образом, только капитальные затраты сократятся до 6,8 млн долл. США.

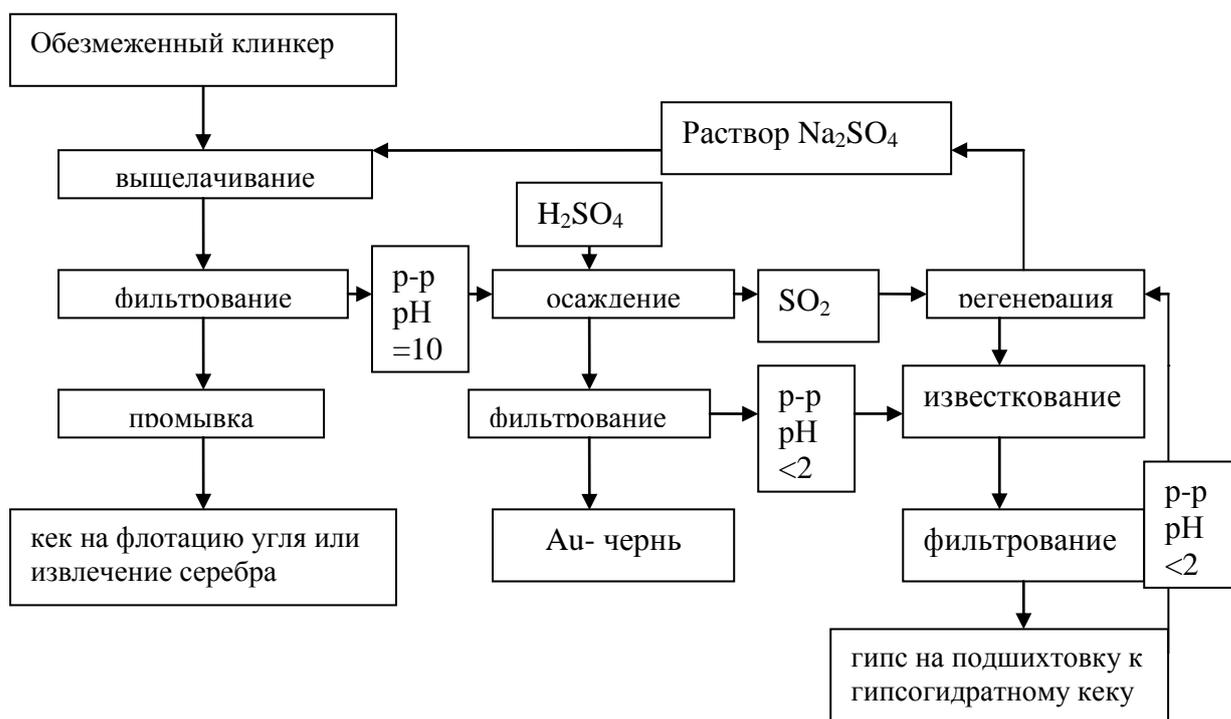


Рис. 1.5. Технологическая схема извлечения золота из обезмеженного клинкера выщелачиванием сульфитом натрия.

Производство по утилизации отвалов клинкера с попутных извлечением благородных металлов по гидрометаллургической технологии в силу ее универсальности может быть использовано и для извлечения золота из различных сырьевых источников региона. В первую очередь это относится к некондиционным концентратам, всевозможным промышленным продуктам, отходам и рудам, содержащим золото в труднораскрываемой форме, переработка которых в настоящее время по традиционной технологии нерентабельна.

1.3. Изыскания методов переработки клинкера цинкового производства в условиях АГМК.

С целью разработки оптимального варианта метода переработки клинкера в условиях АГМК проводились различные научно-исследовательские

работы. Так была разработана технология флотационной переработки клинкера с получением коксового концентрата и камерного продукта с низким содержанием углерода (до 1%). В ходе проведения исследовательских работ было выявлено, что переработка клинкера с содержанием углерода 40-50% невозможна; необходимое содержание углерода составляет менее 25%.

Полученный камерный продукт перерабатывался в КФП в количестве 5% от веса шихты.

Под руководством Юсупходжаева А. А. были проведены лабораторные опыты по разработке ВСК на основе клинкера АЦЗ, фосфорита АХЗ, концентрата ЗИФ и хвостов флюсовых руд для переработки конвертерных шлаков (обеднения) с получением бессернистых газов.

С целью совершенствования технологии сепарации клинкера и работы оборудования, увеличения производительности и повышения качества разделения под руководством Хасанова А.С. проводились научно-исследовательские работы по обогащению медного клинкера.

Устойчивая работа была достигнута при:

- расходе воды 8 т/т клинкера;
- расхода электроэнергии 44кВт/т

Полученный концентрат содержал 0,7-2,5% меди, менее 18% углерода, золота 0,8-4,0 г/т, серебра 240-420 г/т.

Проводились также опыты по совместной переработке медно-молибденовой руды и клинкера АЦЗ. Были получены следующие результаты:

- при флотации в коллективный концентрат извлекается до 40% углерода, что нежелательно;
- золото из клинкера практически не извлекается;
- совместная переработка нецелесообразна.

В АГМК и ИДТ АН Республики Казахстан были проведены исследования по выщелачиванию измельченного до 80-90% класса 0,074 мм медного клинкера с 10-25% ной серной кислотой, при отношении Т:Ж=1:1; 1:1,5, при температуре 60-75°С и продолжительности процесса от одного до двух часов. Извлечение железа при этом составило более 80%, меди до 10%, цинка 55-60% в раствор. Основная часть меди и благородные металлы полностью остаются в кеке.

Интерес к переработке клинкера на АГМК обострился после обретения Республикой Узбекистан независимости и нарушения связей с другими субъектами СНГ по обеспечению привозным медьсодержащим сырьем.

Содержание в клинкере заметных количеств меди (до 5 %) и сопутствующих меди благородных металлов ориентировало переработку клинкера плавкой совместно с другими медьсодержащим сырьем.

Основным способом явилась флюсовая шахтная плавка как необработанного, так и подвергнутого горячему брикетированию клинкера.

На момент начала работ по организации переработки собственного клинкера медеплавильный комплекс АГМК включал в себя печь кислородно-факельной плавки, отражательную печь и четыре горизонтальных конвертера. Соответственно, перед специалистами комбината ставился вопрос организации переработки клинкера в варианте, максимально приближенном к имеющемуся оборудованию и технологии.

Первый этап испытаний ставился следующим образом. Опытная партия лежалого клинкера весом около 100 т подвергалась сухому разделению на фракции ± 5 мм.

Минусовую фракцию шихтовали с медным концентратом, оборотом и флюсовыми и подавали в отражательную печь до 100 т в сутки.

Переработка продолжалась в течении 7 суток и не нашла отражение в составе продуктов плавки и других проявлениях. содержание меди, серебра и золота в шлаке оставалась на прежнем уровне.

Плюсовая фракция по системе конвейеров подавалась во флюсовые бункера, откуда по течке спускалась в конвертеры через горловины. Загрузка задавалась до 10 т в сутки на один конвертер. При этом отмечались самоизмельчение клинкера по тракту транспортирования и загрузки и вынос пылевидной фракции через горловину, что могло стать причиной возгорания углистой пыли в газовых трактах конвертеров или в атмосфере цеха. Ввиду изложенных обстоятельств испытания переработки «сырого» клинкера в конвертерах были приостановлены.

Было принято решение о проведении испытаний переработки клинкера по новой технологии в составе шихты кислородно-факельной плавки.

Разработанная схема шихтовки предусматривала получение грохочением фракции клинкера – 16мм и ее подачу в мельницы участка измельчения кварца медеплавильного завода и далее в виде пульпы в сгустители медной обогатительной фабрики. Всего за период испытаний переработано более 600 тонн клинкера при среднесуточной подаче около 74 тонн и максимальной подаче до 100 тонн в сутки.

Технологические нарушения при движении клинкера по всему тракту до сжигания в печи за весь период испытаний не регистрировались, среднее содержание меди в штейне составило 34,7%, в шлаке 0,69%.

Полученных результатов для перевода переработки клинкера в режим промышленной оказалось недостаточно по следующим причинам:

- небольшие объемы переработки клинкера и время испытаний;
- отсутствие постоянной схемы подготовки клинкера и переработки (разовая партия по упрощенной схеме подготовлена на СОФ ЦНИЛ);
- необходимость длительных наблюдений за поведением содержащей клинкер шихты по тракту ее движения, особенно при сушке в трубах-сушилках комплекса из-за опасности возгорания;
- необходимость проверки технологичности переработки клинкера в шихтах различных составов.

Для увеличения поставок клинкера на медеплавильное производство в вельцехе цинкового завода реконструирован участок дробления и грохочения коксика, пуск которого обеспечивал вначале получение клинкера крупностью – 16мм и далее – 10мм.

Измельчение клинкера организовано на участке измельчения кварца МПЗ в отдельной мельнице МШЦ 2100х3000 мм с шаровой загрузкой 20 т и диаметром шаров 100 мм. достигнутая производительность составила более 5 т/час. слив мельницы и измельчения клинкера, содержащий до 30% твердого, с наличием класса +0,1 мм 20-35%, совместно со сливом мельниц измельчения кварца подавался для «мокрой» шихтовки в сгустители медной обогатительной фабрики. Определен оптимальный фракционный состав измельченного клинкера для условий КФП.

Длительные испытания переработки клинкера позволили провести тщательные наблюдения и замеры режимов работы пылегазового тракта агрегатов комплекса при сравнении периодов подачи клинкера и без подачи, из чего следовало, что уровни температур по точкам замеров и запыленность газов в сравнении примерно соответствуют друг другу и требованиям технологии плавки. Существенных нарушений режимов работы пылегазового тракта комплекса в ходе испытаний не отмечено. При этом содержание углерода для начала переработки клинкера и в ее процессе составило соответственно: в сырой шихте 2,2% и 4,2%, в пылях электрофильтров труб-сушилок 1,2% и 2,4% и в пылях печных электрофильтров 0,85 и 0,5%.

Как показали длительные наблюдения, с переходом на переработку клинкера до 8% в составе шихты КФП характер формирования гарниссажа на внутренних поверхностях футеровки печи не меняется. При повышении данного уровня в 8% отмечены случаи локального размыва гарниссажа, что считалось нежелательным явлением.

В ходе освоения переработки клинкера в комплексе КФП достигнут среднегодовой уровень его содержания в шихте более 5%, что дало значительную прибавку стоимости выпускаемой продукции.

Из-за сухой подшихтовки для отражательной печи шихты из стугустителей кварцевой рудой, золотосодержащим концентратом, оборотом и разными видами медьсодержащего сырья содержание клинкера в шихте ОП снижается, в связи, с чем в практику приготовления шихты для ОП было введено добавление кускового клинкера фракции -16м в количестве до 100т в сутки.

В целом при подшихтовке до 10% клинкера получены положительные результаты испытаний, дополнительный выпуск меди за месяц составлял до 40 тонн.

Однако периодически на поверхности жидкого шлака в отражательной печи регистрировалось образование твердофазной «шубы», содержащей в значительной мере несгоревший коксик, смоченный жидким шлаком. При сливе лака твердая фаза попадает в чаши и вывозится на отвал.

Несгоревший коксик медного клинкера содержит неусвоенные ванной печи медь и драгметаллы, а это приводит к увеличению их потерь с отвальным шлаком ОП. Разделка и анализ проб отвального шлака с визуально обнаруживаемыми включениями клинкера показали содержание в них меди до 1,4% золота до 0,9 г/т и серебра – 6,6 г/т.

Таким образование «шубы» на поверхности ванны отражательной печи ограничивало объемы переработки кускового клинкера (20-30 т в сутки), а также увеличивало переход в шлак ценных извлекаемых компонентов.

Выше отмечалось, что измельченный до – 5 мм клинкера выгорает на шихтовых откосах печи полностью. Дальнейшие наблюдения показали, что при достаточной температуре внутри печи (1400-1500°C) и наличии кислорода во внутриванной атмосфере (4-6%), практически полностью

выгорает клинкер фракции -10 мм. Однако остальные фракции на уровне 68% представляют собой частицы размером +10 мм.

В качестве варианта рассмотрена организация более активного сжигания коксика клинкера на шихтовых откосах внутри печи, для чего принято решение испытать увеличенную подачу кислорода через сводовые сопла на поверхность откосов, собственно на их часть, принимающую к поверхности ванны. Проведенные в ходе промышленных испытаний наблюдения при переработке до 100 т клинкера в пересчете на сутки показали снижение толщины «шубы» с 100 мм до 0:20 мм, т.е. в 5 раз и более. Далее для перехода на переработку клинкера фракции 10 мм наличие «шубы» на поверхности ванны не отмечалось.

Анализ распределения ценных компонентов клинкера в отражательной плавке показал улучшение основных показателей, в том числе повышение извлечения меди по черновому переделу в 0,5%, снижение содержания золота в шлаках с 0,22-0,26 г/т до 0,13 г/т, серебра с 2,1-2,7 г/т до 1,7 г/т. Также достигнут минимальный уровень условного перехода из клинкера в шлак драгметаллов. Достигнута и освоена среднегодовая переработка клинкера в составе шихты отражательной плавки в 8,2%.

Выбор технологии переработки клинкера зависит от его вещественного состава, возможностей предприятия и других факторов. Комплексная переработка этого вида техногенного сырья позволит осуществить рациональное использование природных ресурсов, улучшить экологическую обстановку в Алмалыкском горно-рудном районе.

1.3.1. Технологические особенности переработки клинкера цинкового производства на МПЗ АГМК

На Алмалыкском ГМК была в 1994 году запатентована и внедрена технология переработки клинкера в составе шихты КФП. По этой

технологической схеме клинкер измельчается в одной из мельниц на передела измельчения кварцевого флюса до -16мм и после смешения с концентратом и двухстадийной сушки поступает в печь КФП.

Однако высокая теплотворная способность клинкера в отражательной печи КФП и ограниченной возможностью использования избыточного тепла для переработки кварцевого флюса не позволяет повысить долю клинкера в шихте выше 10%. Перегрев печи и расплав, и восстановление магнетита расплавов КФП приводит к интенсивному разрушению футеровки и гарнисажа, выходу из строя кессонов за счет тепловых потоков, превышающих расчетные нормы для систем водяного охлаждения. [15]

В этих условиях устойчиво могут работать только кессоны испарительного охлаждения, однако их количество на печи КФП на настоящий момент недостаточна.

Таким образом, имеет место крайне ограниченная возможность переработки клинкера в печи КФП по сравнению с необходимым объемом его переработки.

1.3.2. Переработка клинкера цинкового производства в отражательной печи АГМК.

Для решения задачи обеднения конвертерных шлаков и переработки клинкера цинкового производства в отражательной печи организуется следующая технологическая схема:

- заливка жидкого конвертерного шлака в отражательную печь;
- обработка конвертерного шлака бедным штейном, полученных в результате плавки на откосах печи ВСК на основе клинкера цинкового производства;
- отстаивание и выпуск продуктов плавки.

При этом состав ВСК должен обеспечивать минимальный переход серы в печные газы.

В соответствии с механизмом связывания серы и окисления углерода и железа металлического клинкера ВСК можно условно разделить на две группы;

- ВСК, содержащие в своем составе труднодиссоциирующие сульфаты, например, гипс, который в сильновосстановительной атмосфере в присутствии клинкера восстанавливается за счет его углерода до сульфидов без заметной диссоциации.

- ВСК, содержащие в своем составе диссоциирующие соединения (пирит, халькопирит) связывания которых осуществляется в восстановительной атмосфере металлическим железом или его оксидами.

В ванне печи происходит довосстановление магнетита остаточным металлическим железом клинкера перешедшим в металлизированный штейн.

Бедный штейн является извлекающей фазой для меди восстановленного конвертерного шлака, дополнительное снижение растворимости меди в которой и улучшение условий осаждения достигается за счет плавки в составе шихты на откосах кварцевого флюса.

Полезным является введение в состав шихты оксида кальция, который является как дополнительным поглотителем серы и улучшает свойства шлака.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно аналитическому обзору литературы в мировой практике цинкового производства широкое применение получил пирометаллургический метод переработки клинкера. Методы переработки клинкера построены на базе пирометаллургических приёмов, имели все недостатки, присущие пирометаллургии. В первую очередь следует отметить высокую энергоёмкость, т.е. необходимость затрат энергии для расплавления всей массы клинкера при температуре 1000-1200°С, и неизбежное загрязнение окружающей среды пылегазовыми выбросами и шлаковыми отвалами. Подшихтовка клинкера к сульфидсодержащему сырью с применением автогенной плавки также оказалась неудачной, поскольку не позволяет эффективно извлекать ценные компоненты и сопровождается образованием большого объема отходящих газов с низким содержанием серы (0,1-5%), непригодных для рентабельной утилизации и требующих неоправданно высоких затрат на газоочистку и пылеулавливание. Кроме того, благородные металлы в указанных случаях не извлекались как готовая (товарная) продукция, а получились лишь в виде промышленных продуктов, которые передавались на дальнейшую переработку.

По тем же причинам не увенчались успехом и неоднократные попытки создать комбинированные схемы, основанные на предварительном выделении из клинкера методами механического обогащения концентратов и промышленных продуктов меди, железа и благородных металлов с последующих их пирометаллургической переработкой.

Анализ технико-экономических показателей проведенных на сегодняшний день разработок и результатов промышленных испытаний с очевидностью указывает на несколько основных недостатков:

- Загрязнение отходящих газов соединениями мышьяка, что наряду с низким содержанием диоксида серы делает проблему их обезвреживания и утилизации практически нерешаемой;

- Ограниченность применения имеется в виду (переработка только незначительного по отношению к общей массе количества клинкера, полученного вельцеванием кеков на обогащенном кислородом дутье по комбинированной схеме, включающей предварительное механическое обогащение);

- «Размазывание» ценных компонентов клинкера, в первую очередь благородных металлов и меди, по многочисленным разделительным операциям и промышленным продуктам, и как следствие, неизбежные потери и снижение извлечения в готовую продукцию;

- Невозможность использования коксика как товарного продукта, т.е. энергетического топлива, из-за присутствия в нем благородных металлов.

Все это обуславливает невозможность создания рентабельной технологии утилизации отвалов клинкера с извлечением ценных компонентов на базе пирометаллургических приемов.

По своему составу, по содержанию ценных компонентов клинкер представляет собой весьма бедное сырье, выходящее за границы использования в пирометаллургии вследствие непригодности для энергосберегающих автогенных плавов и эффективного механического обогащения.

Клинкер сам по себе уже является отходом, отвалом, сбросным продуктом пирометаллургической технологии и снова перерабатывать его, используя прежние приемы и надеясь достичь лучших результатов, безнадежно.

Мировая и отечественная практика переработки бедного сырья цветных металлов за последние десятилетия показывает на безусловную предпочтительность гидрометаллургии. Только в этом случае наиболее

эффективно и экономично решается весь комплекс экологических проблем, отпадает необходимость сооружения громоздких и дорогостоящих установок для газо- и пылеочистки, отвечающих современным требованиям охраны окружающей среды, а также нагрев до 1000°C и более всей массы перерабатываемого сырья, что неизбежно связано со значительными энергетическими затратами. Поэтому в последние годы предпринимаются попытки решить проблему переработки клинкера с использованием современных приемов гидрометаллургической технологии. Однако, они еще не вышли за рамки поисковых лабораторных исследований.

На основании изучения многочисленных научных работ и проводя определенное количество лабораторных опытов по переработки клинкеров цинкового производства можно сделать следующие заключения:

1. Всесторонне исследован вещественный и минералогический состав медного клинкера.
2. Исследовано извлечение железа из клинкера магнитной сепарацией.
3. Экспериментально изучены влияния концентрации хлорида натрия, рН раствора, продолжительность выщелачивания и установлен оптимальный режим процесса. При электровыщелачивании раствором хлорида натрия ($C_{\text{NaCl}}=200 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{HCl}}=60 \text{ г/ дм}^3$, $I=5 \text{ А}$, $U=5 \text{ В}$, $\tau=3 \text{ часа}$) извлечение Zn, Pb, Cu, Fe составляет соответственно 80,155, 91,333, 54,77, 75,95.
4. Изучено извлечение металлов из раствора полученного электровыщелачиванием

По результатам выполненной работы предложена принципиальная технологическая схема переработки медных клинкеров, обеспечивающая дополнительное извлечение железа, свинца, меди, цинка, золота и серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.А. Каримов Наша главная задача – дальнейшее развитие страны и повышение благосостояния народа – Т.: «Узбекистан», 2010. – 72 с.
2. И.А. Каримов Узбекистан на пороге независимости. Ташкент. «Узбекистан». 2012. 440 с.
3. И.А. Каримов Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса. – Т.: Узбекистан, 1997. – 315 с.
4. М.М. Лакерник, Г.Н. Пахомова «Металлургия цинка и кадмия» Москва.1969.
5. Максимов М.В. «Электрохлоринация как метод извлечения благородных металлов» Москва 1965.
6. Бадалов С.Т. Минералогия и геохимия эндогенных месторождений Альмалыкского рудного района. Т.: Наука. 1965. С. 234.
7. Хасанов А.С., Санакулов К.С. Юсупходжаев А.А. Рангли металлар металлургияси. Т.: «Фан» 2009. – 286 с.
8. Талипов Р.М. Экологическая оценка технологии добычи и переработки руд благородных и цветных металлов. Отчет о НИР. Т. Фонды ИГГ АН Руз. 1996.
9. Турсенбеков А.Х. Минералого-геохимическая оценка сырьевых ресурсов эндогенных и техногенных месторождений Алмалыкского рудного района в связи с их комплексным освоением. Узб. Геол. Журнал. 1998. №4. С. 12-14.
10. Валиходжаев и др. Минерально-сырьевые ресурсы Республики Узбекистан. Т.: Фан. 2000. С. 189.
11. Митрофанов С.И., Мещанинова В.И., Курочкина А.В и др. Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов. М.: Недра. 1984. С. 255.

- 12.Фельман Р.И., Ушаков К.И., Монгин А.М. и др. Совершенствование технологии производства тяжелых цветных металлов. Науч. Труды. М.: Гинцветмет, 1983. С. 312.
- 13.Абдеев М.А., Колесников А.В., Ушаков Н.Н. Вальцевание цинк-свинцосодержащих материалов. М.: Metallurgy. 1985. 275.
- 14.Колесников А.В., Пуско А.Г., Такеджанов С.Г. и др. Сб. тр. Совершенствование технологи производства тяжелых цветных металлов. М.: Цветметинформация, 1970. С. 202.
- 15.Абдеев М.А., Юсупов А.Б., Такеджанов С.Г. и др. Сб. тр. Совершенствование технологии производства тяжелых цветных металлов. М.: Цветметинформация, 1970. С. 355.
- 16.Кривошив Д., Георгиев Г. Об экономически эффективной переработки и реализации окисленных и забалансовых медных руд, пиритного концентрата, промежуточных и отвальных продуктов, предлагаемых Алмалыкскому горно-металлургическому комбинату. София, 1992. С. 34-37.
- 17.Уздебаева Л.К., Тересебеков А.Х., Ким К.Ф., Баранова Т.Н. Распределение меди, свинца, цинка благородных и редких металлов в клинкерах цинкового производства и возможности их извлечения. Актуальные проблемы освоения месторождений полезных ископаемых. Тез. док. Т. 2001. с. 45-47.
- 18.Федетов К.В., Винокуров М.Ю. Работы по изучению свойств клинкера для разработки технологической переработки. Развитие идей И.Н. Плаксина в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии. Тез. докладов М. 2000. с. 112-103
- 19.Шарипов Х.Т. Отходы горно-металлургической отрасли – новый вид техногенного сырья и проблемы их переработки. Сб. материалов конференции «O`zbekiston mineral xom – ashyolarini kimyoviy qayta

- ishlashni dolzarb muammolari» Ташкент. 5-6 июня 2003 г. Тошкент. 2003. С. 278.
20. Уздебаева Л.К., Туресебеков А.Х. Технология переработки золото-серебро-свинцо-цинково-редкометалльных техногенных отходов. Сб. материалов конференции «O`zbekiston mineral xom – ashyolarini kimyoviy qayta ishlashni dolzarb muammolari». Ташкент. 5-6 июня 2003 г. Ташкент. С. 245.
21. Уздебаева Л.К., Требухова Ж.Х. Испытание тяжелосредней сепарации для переработки медного клинкера. Отчет о НИР института «Средазнипроцветмет». 1993. С. 76.
22. Л.Я. Шубов, С.И. Иванов, Н.К. Щеглова. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. Книга 2. М.: Недра 1999. Справочник. С. 28-29.
23. Рудные Месторождения Узбекистана – Ташкент: ГИДРОИНГЕО, 2001. – 611 с.
24. Аскарлов М.А. Обогащение полиметаллических руд с применением отходов нефтяной промышленности. Горный вестник Узбекистана. 2004. №1. С. 36-38.
25. Абдурахмонов С.А., Аскарлов М.А., Насриддинов И.Б., Флотация руд тяжелых цветных металлов с применением ингибиторов коррозии металлов. Изв. высших учебных заведений Цветная металлургия. 1999. №6, с. 3-6.
26. Стрижко В.С., Шехерев Д.В., Абрютин Д.В. Ионная флотация для очистки техногенных растворов: применение и моделирование. М. Альтекс, 1999. с. 25.
27. Талипов Р.М. Экологическая оценка технологии добычи и переработки руд благородных и цветных металлов. Отчет о НИР. Т. Фонды ИГГ АН Руз. 1996.

