

**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

Турсунов Дилмурод Кутубаевич

**ТЕХНОЛОГИЯ ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ЦИНКОВЫХ КЕКОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ МЕСТНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ**

5А310301

Металлургия (цветные металлы)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени

МАГИСТРА

Научный руководитель:

доц. Холикулов Д.Б.

Ташкент 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ЦИНКА.....	9
1.1. Современные перспективы развития металлургии цинка.....	9
1.2. Способы переработки цинковых кеков	14
1.2.1. Переработка цинковых кеков гидрометаллургическим методом.....	15
1.2.2. Переработка цинковых кеков пирометаллургическим методом.....	20
1.2.3. Технология переработки цинковых кеков вельцеванием.....	22
1.3. Выводы по главе 1.....	28
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.....	30
2.1.Объекты исследований.....	30
2.2.Методика исследований.....	33
Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЦИНКОВЫХ КЕКОВ ПРИ ВЕЛЬЦЕВАНИИ.....	35
3.1 Поведение углерода.....	35
3.2 Поведение соединений цинка и железа.....	37
3.3.Поведение соединений свинца.....	43
3.4. Поведение соединений кадмия.....	46
3.5. Поведение соединений меди.....	46
3.6. Поведение соединений алюминия, магния, кальция.....	48
3.7. Поведение сопутствующих металлов при вельцевания цинковых кеков	49
3.8. Выводы по главе 3.....	51
Глава 4. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА НЕФТЯНОГО КОКСА ДЛЯ ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ЦИНКОВЫХ КЕКОВ	52
4.1. Сравнительный анализ свойств металлургического и нефтяного кокса.....	52
4.2. Исследование влияния нефтяного кокса на извлечение цинка в возгоны.....	55
4.3. Выводы по главе 4.....	57
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	59
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	61

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 подтвержденным 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] .

Несмотря на наличие богатейших минерально-сырьевых ресурсов, для повышения конкурентоспособности выпускаемых металлургическими предприятиями продукции, необходимо сокращение производственных затрат и снижение себестоимости продукции за счёт локализации производства, т.е. вовлечения в переработку взамен завозимых за валюту расходных материалов, местные материалы.

В частности это касается и производства цинка, осуществляемое на цинковом заводе АГМК по гидрометаллургической схеме. Данная схема включает в себя следующие основные переделы:

- окислительный обжиг сульфидных цинковых концентратов;
- сернокислотное выщелачивание цинковых огарков;
- электролитическое осаждение цинка;
- вельцевание цинковых кеков.

При окислительном обжиге сульфидного цинкового концентрата из-за присутствия соединений железа, некоторая часть цинка связывается в форму плохо растворимых ферритов и силикатов, которые после сернокислотного выщелачивания остаются в кеке. Выход кеков в зависимости от качества концентрата составляет 30-40%, а содержание цинка в кеках составляет 19-20%. Для доизвлечения цинка из кеков в настоящее время на цинковом заводе АГМК применяется метод вельцевания, применение которого позволяет за счёт восстановления цинка перевести его в возгоны. В качестве восстановителей при вельцевании применяется завозимый из-за рубежа за валюту металлургический коксик.

В связи с этим, разработка технология вельцевания цинковых кеков с использованием в качестве восстановителей местные материалы является весьма **актуальной**.

Степень изученности проблемы. В процессе вельцевания цинковых кеков, восстановленные пары цинка при определённых условиях, из-за высокой упругости паров улетучиваются и переходят в возгоны. Восстановлению цинка способствуют добавка в шихту вельцевания восстановителей (кокстик). Восстановленные пары цинка окисляются до ZnO и уносятся с газовым потоком в пылеулавительную систему, откуда направляются на сернокислотное выщелачивание.

Процесс вельцевания имеет такие преимущества, как высокая производительность, возможность установки большеразмерных печей и механизация процесса, идущего почти без применения ручного труда. Процесс вельцевания ведется непрерывно и отличается простотой обслуживания. Отличительная особенность его — возможность равномерного прогрева шихты сверху благодаря подтопке и экзотермическим реакциям окисления паров цинка и свинца и снизу - разогретой футеровкой, а также вследствие горения углерода внутри слоя. Кроме того, путем непрерывного вращения печи осуществляется перемешивание шихты и обеспечивается тесный контакт материала с восстановителем.

Однако, несмотря на все перечисленные преимущества процесс, как и всякий другой процесс металлургического производства, имеет недостатки. Одним из самых существенных недостатков является большой расход дефицитного топлива и восстановителя — коксика (350 - 700 кг/т цинксодержащего материала и зависит от зольности топлива и легкоплавкости перерабатываемого материала) [3].

Многими исследователями проведены испытания по снижению расхода коксика при вельцевании путем его выделения из клинкера с целью возвращения в процесс, а также замены коксика другими восстановителями [4-6]. Для замены коксика менее дефицитным восстановителем, необходимо подобрать такой материал, который соответствовал бы по свойствам коксику. Таким восстановителем может служить местный нефтяной кокс, производимый Ферганским нефтеперерабатывающим заводом

Из проведённого анализа мировой литературы сведений об использовании нефтяного кокса в качестве восстановителя при вельцевании цинковых кеков не обнаружено.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.

Диссертационная работа выполнялась в рамках Государственной бюджетной научно-исследовательской работы кафедры «Металлургия»: «Совершенствование технологии переработки руд и концентратов черных и цветных металлов, направленных на повышение комплексности использования сырья, охраны окружающей среды и решения вопросов экологии».

Цель исследований. Целью настоящей диссертационной работы является разработка технологии вельцевания цинковых кеков с использованием в качестве восстановителя местного нефтяного кокса.

Задачи исследования. В рамках поставленной цели решались следующие научно-технические задачи:

- анализ теоретических основы и практика переработки цинковых кеков;
- изучение технологии переработки цинковых кеков методом вельцевания;
- выбор объекта и определение методики исследования;
- исследование процесса вельцевания цинковых кеков при использовании в качестве восстановителя нефтяного кокса и определение его влияния на степень возгонки цинка.

Объекты и предмет исследования. Объектами исследований диссертационной работы являются:

- сульфидный цинковый концентрат, кеки от выщелачивания обожженных цинковых огарков;
- нефтяной кокс Ферганского нефтеперерабатывающего завода

Предметом исследования является технология переработки цинковых кеков.

Методы исследований. В основу работы положено изучение химических реакций между твердыми фазами, протекающими в шихте вельц-печи при добавке в качестве восстановителя нефтяного кокса.

Гипотеза исследования. Для снижения себестоимости выпускаемого цинка, необходимо снизить затраты на производственные процессы. Этого можно достигнуть путём замены металлургического коксика на нефтяной кокс, производимый в Республики и обладающий восстановительными свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту:

- степень восстановления цинка при использовании в качестве восстановителя нефтяного кокса Ферганского нефтеперерабатывающего завода.

Научная новизна:

- изучены химические реакции восстановления цинка при вельцевании цинковых кеков;

- изучены свойства металлургического и нефтяного кокса и установлено, что одной из наиболее важных характеристик является содержание в нем углерода, составляющего обычно 83-90 % и являющегося основным восстановительным агентом;

- установлено, что оксид цинка ZnO восстанавливается не твердым углеродом, а оксидом углерода (CO);

- установлено, что кроме реакций восстановления металла, реакции взаимодействия углерода с кислородом и диоксидом углерода $2C + O_2 = 2CO$, $C + O_2 = CO_2$, $C + CO_2 = 2CO$, являются основными процессами, протекающими в вельц-печах;

- изучено влияние зольности кокса на его расход при вельцевании цинковых кеков и установлено, что зольность нефтяного кокса (0,39 %) намного ниже зольности металлургического кокса (9, -12,7%) и его применение в процессе вельцевания может улучшить показатели процесса в плане снижения расхода топлива.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Результаты исследований по замене металлургического коксика на нефтяной кокс при вельцевании цинковых кеков, являются новыми и вносят определенный вклад в развитие науки о комплексном использовании минерально-сырьевой базы Узбекистана

Реализация результатов. Полученные результаты использованы в учебном процессе при чтении курса «Металлургия тяжёлых цветных металлов» и «Комплексное использование сырья в металлургии» для бакалавров направления 5520400 «Металлургия».

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на ежегодных конференциях молодых ученых, а также на VI-Международной конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» прошедшей 14-16 мая 2013 года в г. Навои.

Опубликованность результатов. Основные положения диссертационной работы опубликованы в материалах научно-практических конференций молодых ученых ТашГТУ, проведенных в 2011-2013 годах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав; изложена на 62 страницах компьютерного текста, включает 7 рисунков, 12 таблиц. Список литературы содержит 21 наименований отечественных и зарубежных источников.

Автор выражает благодарность научному руководителю доц. Д.Б. Холикулову за постоянную помощь и поддержку при подготовке данной диссертационной работы.

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ЦИНКА

1.1. Современные перспективы развития металлургии цинка

На современном этапе развития народного хозяйства повышение эффективности использования природных ресурсов выдвинулось в число наиболее актуальных научно-технических и хозяйственных проблем.

Особый научный и практический интерес представляет проблема экономической эффективности комплексного использования цинкового сырья.

Решения проблемы комплексного использования сырья в цинковом производстве связано с тем, что необходимо значительно увеличивать производство цветных, благородных и редких металлов, а также выпуск серной кислоты. Степень комплексности характеризуется числом извлекаемых компонентов по отношению к их общему числу в руде (концентрате) и выражается в процентах.

Комплексность использования цинковых концентратов колеблется от 70 до 93 %. Повышение степени комплексности использования сырья приводит к значительному расширению сырьевых ресурсов страны для цинкового производства, вследствие возможности использования руд, бедных по основному металлу, понижает себестоимость продукции, содействует повышению производительности труда, повышает рентабельность работы предприятий, дает возможность значительно сократить вредные отходы производства [7].

О важности комплексного использования сырья академик Ферсман сказал: «Идея комплексного использования сырья – это идея охраны наших природных богатств от их хищнического расточения, идея использования сырья до конца, идея возможного сохранения наших природных запасов на будущее».

Комплексное использование сырья характеризуется ценностной его структурой. Стоимостное отношение металлов в цинковом концентрате, %: 66,8 Zn; 9,7 (Ag + Au); 8,9 Cd; 7,6 S; 2,9 Pb; 2,6 Cu; 1,8 In.

Приведенные данные показывают, что в цинковом концентрате стоимость цинка около 67 %, второе место по стоимости занимают благородные металлы и далее следуют кадмий, сера, свинец, медь и индий.

Решение задачи повышения комплексности использования ценных компонентов цинкового сырья зависит от улучшения существующей технологии переработки руд и концентратов, а также от нахождения новых способов и технологических схем выделения ценных компонентов из сырья с получением товарной продукции, обеспечивающих наиболее полное извлечение основных и попутных компонентов, в том числе и компонентов пустой породы.

Народно-хозяйственная эффективность комплексного использования компонентов исходного сырья определяется не только их высокой промышленной ценностью, но и потребностями народного хозяйства в данной продукции. В настоящее время в связи с развитием таких областей техники, как электроника, радиотехника, автоматика, атомная энергетика, вакуумная и реактивная техника, имеется большой спрос на различные редкие элементы.

В процессе переработки рудного сырья некоторые металлы-спутники цинка, содержащиеся в сырье в весьма малых количествах, аккумулируются в полупродуктах или отходах производства; причем их содержание повышается до уровня, при котором извлечение уже экономически эффективно. Так, содержание рассеянных металлов в цинковых рудах – десятитысячные доли процента, а в пылях и в возгонах, улавливаемых из газов металлургических агрегатов, – уже сотые и десятые доли процента.

Поэтому переработка полупродуктов основного производства с целью полноты и комплексности использования сырья имеет огромное народно-хозяйственное значение.

Необходимыми мероприятиями по повышению использования сопутствующих цинку компонентов сырья являются изучение поведения и

распределения их в основном металлургическом производстве и организация комплексной переработки продуктов их концентрации.

В производстве цинка для переработки концентратов в мировой практике в настоящее время используют пирометаллургический и гидрометаллургический способы (рис. 1.1, рис. 1.2).

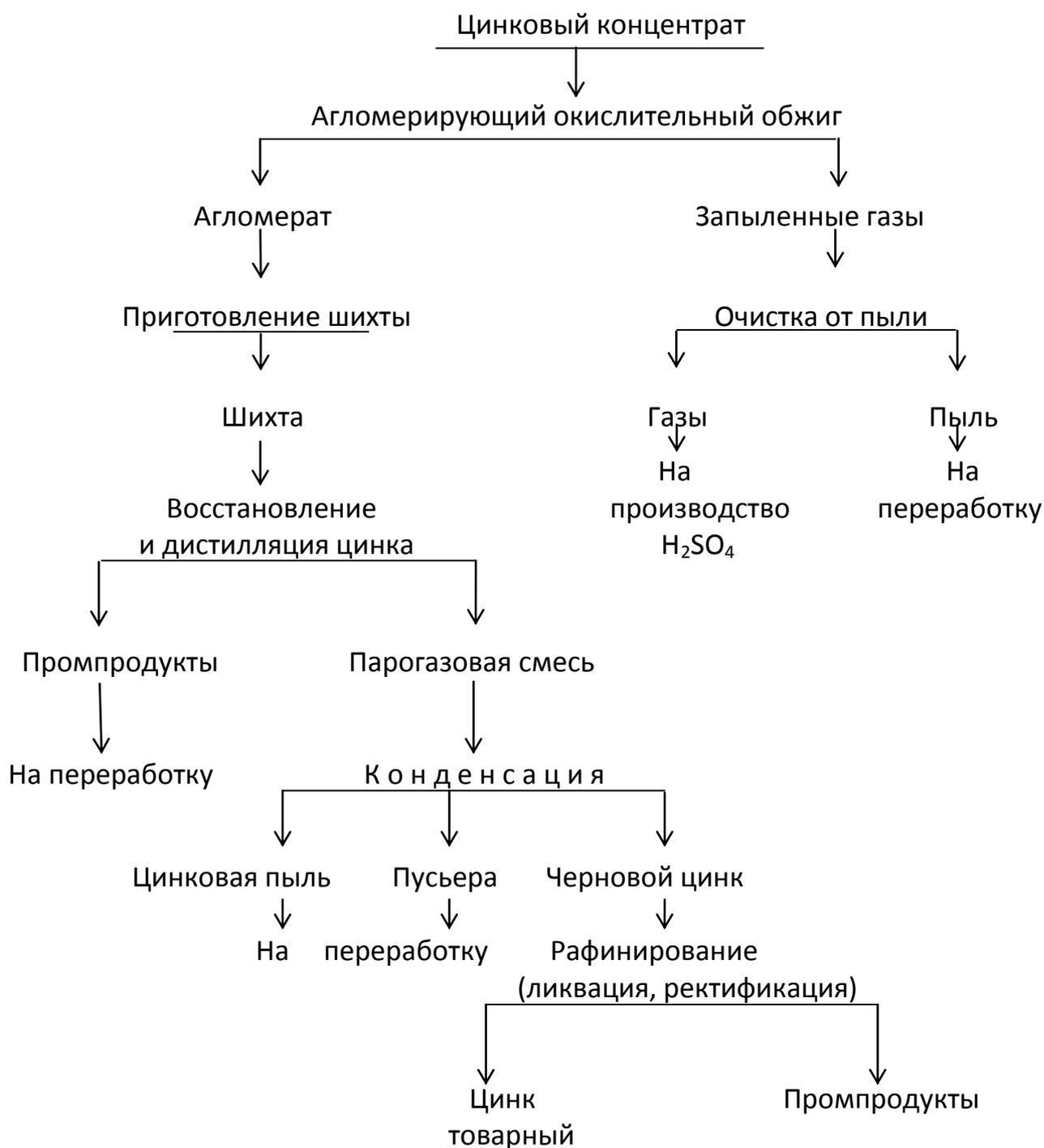


Рис. 1.1 Технологическая схема пирометаллургического способа переработки цинковых концентратов

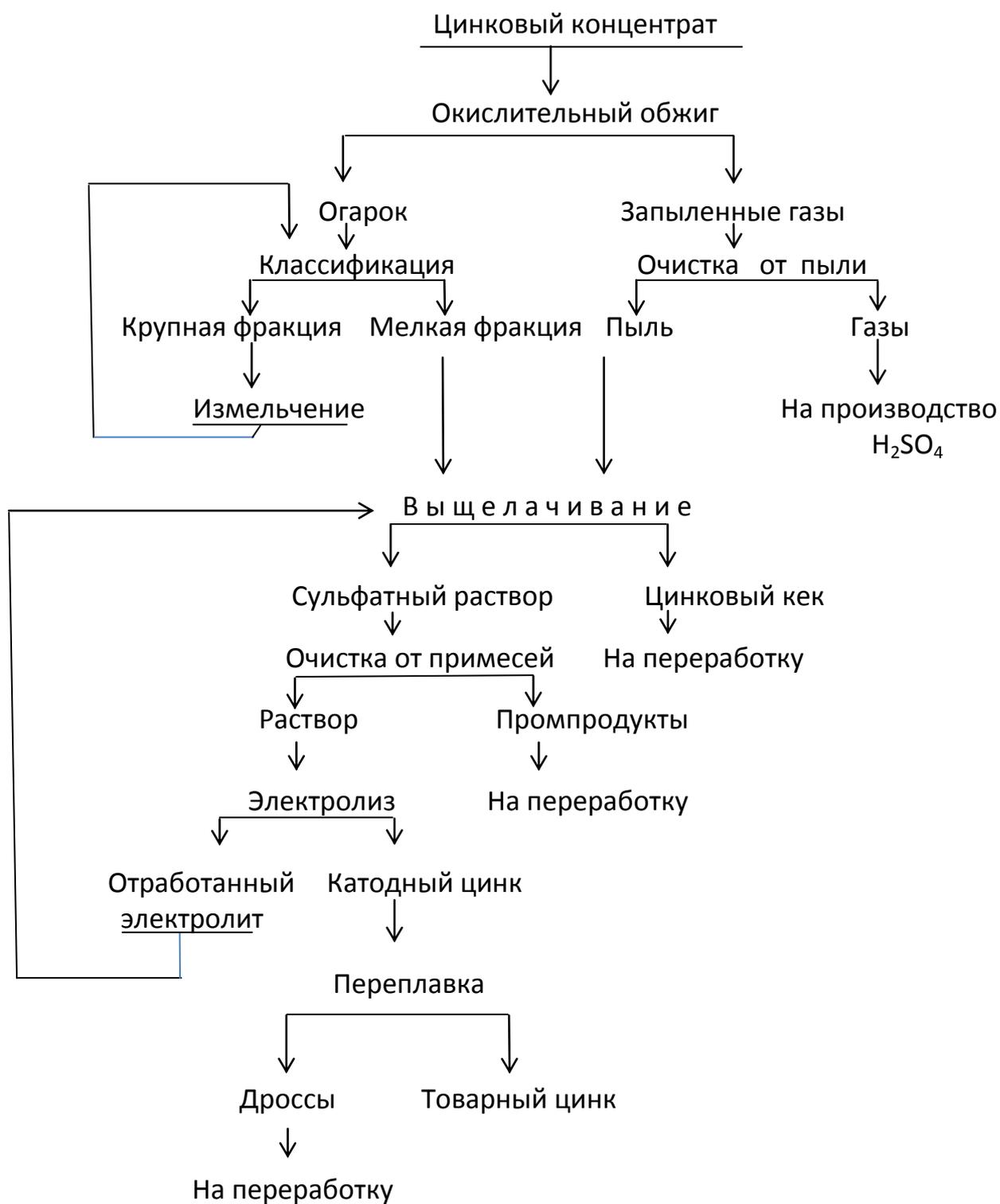


Рис. 1.2 Технологическая схема гидрометаллургического способа переработки цинковых концентратов

На гидрометаллургических цинковых заводах (рис. 1.2) при обжиге цинковых концентратов при температуре 950–980 °С большая часть индия,

германия, остается в огарке, таллий на 60–70 % возгоняется и концентрируется в пылях, селен и теллур в виде оксидов (SeO_2 и TeO_2) возгоняются в значительной степени, частично конденсируются в пыли, а большей частью вместе с газовой фазой поступают в сернокислотное производство. Кадмий в основной массе остается в огарке в виде оксида и сложных соединений (ферритов, силикатов, алюминатов).

При выщелачивании обожженного цинкового концентрата и пыли вместе с цинком переходят в раствор: кадмий на 80–85 %, таллий на 80–85 %, небольшое количество индия и германия. В основной массе индий и германий остаются в цинковом кеке. В нем также присутствует некоторое количество селена и теллура.

При очистке раствора сульфата цинка от меди и кадмия таллий цементируется цинковой пылью и концентрируется вместе с кадмием в медно-кадмиевом кеке.

При переработке цинковых кеков вельцеванием большая часть редких элементов переходит в возгоны, концентрируясь в вельцооксидах. Возгоняется при вельцевании таллий на 70–75 %, селен на 70–80 %, теллур на 75–85 %, индий на 70–75 %, германий на 75–80 %, кадмий на 92–95 % от содержания их в кеке. При переработке вельцоокислов указанные элементы можно получать в виде товарных металлов.

При переработке цинковых кеков по гидрометаллургической технологии в процессе высокотемпературного выщелачивания в раствор переходит 85–95 % кадмия, 95–98 % индия, по 85–90 % таллия, селена, теллура и германия, из раствора редкие элементы могут быть выделены в редкометальный кек. Свинец и благородные металлы на 94–97 % остаются в свинцовом кеке после выщелачивания. Кадмий вместе с медью концентрируется при цементационной очистке сульфатного раствора цинка в медно-кадмиевом кеке.

Анализ работы предприятий цинковой промышленности в отечественной и зарубежной практике показал, что цинковая промышленность играет

решающую роль в производстве редких металлов, особенно кадмия, индия, таллия, германия, а также теллура, селена.

Из полупродуктов цинкового производства получают практически полностью кадмий, около 90 % индия, 75 % германия, 60 % таллия, 30–40 % селена и теллура.

На цинковом производстве для повышения комплексности использования ценных компонентов сырья необходима организация рациональной переработки цинковых кеков, медно-кадмиевых кеков, пылей, получаемых при агломерирующем обжиге цинковых концентратов, а также пусьеры пирометаллургических заводов, кубового остатка свинцовой ректификационной колонны, кадмиевого конденсата и, кроме того, переработки шлака, штейна, раймовки.

1.2. Способы переработки цинковых кеков

Одной из основных тенденций в производстве цинка является повышение комплексности использования сырья, определяемой наличием в сырье полезных компонентов и степенью извлечения их во все виды товарной продукции.

При гидрометаллургической переработке цинковых концентратов образуется целый ряд продуктов, важнейшими из которых являются кеки от выщелачивания концентратов и очистки раствора сульфата цинка от примесей.

При пирометаллургической переработке цинковых концентратов образуются промежуточные продукты - раймовка дистилляционных печей, дроссы, пусьера.

Рациональная переработка промежуточных продуктов обеспечивает повышение как общего извлечения цинка из сырья, так и комплексного использования полиметаллических концентратов. Промпродуктом, представляющим наибольший интерес с позиции комплексности использования сырья, являются цинковые кеки, получающиеся после выщелачивания

обоженного цинкового концентрата. Выход кеков составляет от 25 до 45 % от массы огарка. Они содержат, %: 19-24 Zn; 5-12 Pb; 0,5-1,3 Cu; 0,1-0,2 Cd; 23-32 Fe; 5-10 S; 10-12 SiC₂; 0,4-3,2 CaO; 0,3-1,3 MgO; 0,5-1,0 Mn; 200-450 г/т Ag. Помимо этого, в кеках присутствуют: индий; таллий; олово; золото; мышьяк; сурьма и др [8].

Этот промпродукт является дополнительным источником цинка и целого ряда сопутствующих ему ценных элементов. Рациональная переработка цинковых кеков определяет степень общего извлечения цинка в производстве и степень комплексности использования цинковых концентратов. В настоящее время в мировой практике как было указано выше применяют пиromеталлургические и гидрометаллургические способы переработки цинковых кеков.

1.2.1. Переработка цинковых кеков гидрометаллургическим методом

Гидрометаллургические методы переработки кеков разработаны сравнительно недавно и основаны на реакциях растворения ферритов и сульфида цинка серной кислотой при атмосферном или повышенном давлении с переводом цинка, меди, кадмия, редких металлов и железа в раствор с последующим выделением железа из раствора в виде различных соединений. Применение серной кислоты является технологически и экономически оправданным, так как при этом получают раствор сульфата цинка, который можно вводить в основной цикл электролитного цинкового завода. В настоящее время известны три схемы гидрометаллургической переработки цинковых кеков:

-выщелачивание кека под давлением с выделением железа из раствора в виде гематита (Fe₂O₃) - гематит-процесс;

-выщелачивание кека при атмосферном давлении с выделением железа из раствора в виде гетита (FeOOH) - гетит-процесс;

-выщелачивание кека при атмосферном давлении с выделением железа из раствора в виде ярозита (MeFe₃(SO₄)₂(OH)₆) - ярозит-процесс.

Гематит-процесс (первый метод) основан на выщелачивании кеков в автоклаве при температуре 110-180 °С и концентрации серной кислоты - начальной (150-180 г/л) и конечной (40-50 г/л). В этих условиях цинк, медь, редкие металлы и железо почти полностью переходят в раствор, из которого можно вывести большую часть железа, используя явление гидролиза с выделением железа в виде гематита (Fe₂O₃). Этот способ применяется в промышленности только на двух предприятиях: японском заводе «Индузима» фирмы «Акитазинк» и на заводе «Dattelh» в Германии.

По сравнению с ярозит- и гетит-процессами, здесь получают более железосодержащий продукт (60 % Fe) высокого качества, что позволяет отправлять его на сталелитейные заводы. Недостатком процесса является необходимость использования сложного дорогого оборудования - автоклавов.

Гетитная технология включает следующие стадии: высокотемпературное кислое выщелачивание цинковых кеков; восстановление трёхвалентного железа до двухвалентного состояния; нейтрализация раствора, окисление и осаждение железа в виде гетита [9]. По гетитной технологии цинковые кеки выщелачивают отработанным электролитом цинкового производства в течение 6-8 ч при температуре пульпы 95 °С до остаточного содержания свободной серной кислоты 50-60 г/л. Полученный при этом свинцовый кек, содержащий до 25 % Pb; 3-4 % Zn, благородные металлы и пустую породу, направляют на свинцовый завод. Выход свинцового кека составляет примерно 30-33 % от массы исходного цинкового кека. В растворе, получаемом при выщелачивании цинковых кеков, значительная часть железа находится в виде сульфата – Fe₂(SO₄)₃. Для предупреждения преждевременного гидролиза железа при нейтрализации раствора с целью выделения редких металлов трехвалентное железо восстанавливают необожженным цинковым концентратом, при этом протекает реакция



Восстановление железа ведут при 97 °С в течении 3-4 ч. Полученный сульфидный кек, содержащий до 20 % цинка и 50 % серы, направляют на обжиг вместе с исходным цинковым концентратом.

Раствор, содержащий 20 г/л серной кислоты, 20-30 г/л двухвалентного железа и 1 г/л трехвалентного железа, подвергают нейтрализации.

В качестве нейтрализатора используют цинковый огарок, при этом протекает реакция



Содержание серной кислоты в растворе снижается до 3 г/л. При этом осаждается трехвалентное железо. Сгущенный после нейтрализации раствора продукт возвращают на выщелачивание, а из раствора осаждают гетит.

Операцию осаждения железа проводят при температуре 90-95 °С в течение 6 ч путем дальнейшей нейтрализации раствора огарком до pH 1,5-2,5 и окисления двухвалентного железа кислородом воздуха. Окисленное железо гидролизуются с образованием труднорастворимого гетита по реакции



Осадок гетита сгущают и фильтруют. Гетитный кек содержит до 50 % железа и 3-4 % цинка. Раствор после выделения гетита направляют на выщелачивание цинкового огарка.

По гетитной технологии из цинковых кеков извлекаются в раствор, %: 80 Zn, 80 Cd и 70 Cu.

К достоинствам технологии, помимо высокого извлечения цинка, кадмия и меди в раствор, можно отнести: очистку раствора сульфата цинка на 60-70 % от таких примесей, как мышьяк, сурьма, германий, фтор; максимальное обогащение свинцового кека свинцом и благородными металлами; легкую фильтруемость осадка гетита (500-1000 кг/м²·ч); использование обычного оборудования [10].

В настоящее время наибольшее применение получила ярозитная технология. Ярозитная технология переработки цинковых кеков включает следующие операции: высокотемпературное выщелачивание кеков в смеси отработанного электролита с технической серной кислотой, отстаивание пульпы после выщелачивания; фильтрацию сгущенной пульпы; промывку и сушку свинцового кека; нейтрализацию раствора после высокотемпературного выщелачивания вельц-оксидами или цинковым огарком, отстаивание пульпы после нейтрализации раствора, окисление и осаждение железа из сульфатного цинк железосодержащего раствора в виде ярозита, отстаивание железистой пульпы, фильтрацию, промывку и сушку ярозитового кека.

При переработке цинкового кека по ярозитной технологии кек обрабатывают отработанным электролитом в смеси с серной кислотой, с содержанием H_2SO_4 150-200 г/л при температуре 90-95 °С в течение 4-6 ч до остаточной кислотности раствора 60-90 г/л.

При высокой температуре и кислотности раствора ферриты и сульфиды металлов разлагаются по реакциям



здесь Me - цинк, медь, кадмий.

Извлечение металлов в сульфатный раствор после высокотемпературного кислого выщелачивания кеков составляет, %: 94-95 Zn; 93-94 Cu; 94-95 Cd; 70-80 Fe; 90 As; 65 Ni; 60 Co; 16 Sb.

Растворы высокотемпературного выщелачивания содержат 20-25 г/л железа, в основном в трехвалентной форме, и значительные количества мышьяка.

Пульпу после выщелачивания подают на операцию отстаивания, осветленный раствор и сгущенную пульпу фильтруют.

Твердый остаток от выщелачивания - свинцовый кек, обогащенный серебром и золотом, после промывки сушат и отправляют на свинцовые заводы.

Раствор, содержащий цинк, кадмий, медь, редкие металлы и железо, направляют на нейтрализацию кислоты до содержания H_2SO_4 - 10 г/л. Нейтрализация растворов высокотемпературного выщелачивания осуществляется с целью создания необходимых условий, обеспечивающих качественное проведение последующей операции осаждения железа в виде ярозита.

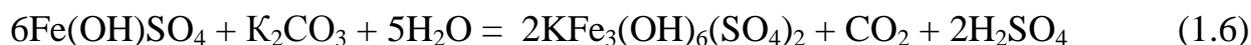
Нейтрализацию серной кислоты в растворе проводят подачей в раствор вельц-оксидов или цинкового огарка.

После нейтрализации раствора твёрдую фазу пульпы отделяют от раствора в сгустителях. Сгущенную пульпу возвращают на выщелачивание кеков, а раствор - на осаждение железа в виде ярозита.

Ярозит-процесс основан на осаждении из раствора железа в виде нерастворимых комплексных соединений железа и щелочных металлов (натрия, калия) или аммония. Общая формула соединений: $MeFe_3(SO_4)_2 \cdot (OH)_6$, где Me - Na, K, NH_4 .

Целью данной операции является наиболее полный перевод трехвалентного железа в комплексное соединение - ярозит.

Образование ярозита происходит в присутствии ионов калия, натрия или аммония в растворе по следующим реакциям [9]:



Для окисления двухвалентного железа используют марганцовую руду (MnO_2) или воздух, обогащенный кислородом. Осаждение железа ведут при температуре 90-95 °С. После окисления железа в раствор вводят поташ (K_2CO_3), соду (Na_2CO_3) или аммиачную воду (NH_4OH), в зависимости от того, какой ярозит хотят получить; добавляют цинковый огарок для нейтрализации раствора до pH 1,0-1,5. Осадок ярозита сгущают и фильтруют с промывкой.

Продолжительность осаждения железа зависит от исходной концентрации ионов трехвалентного железа в растворе и обычно составляет 3-4 ч.

За это время практически все трехвалентное железо и до 90 % мышьяка и сурьмы осаждаются в железистый кек, который содержит только 2-3 % цинка.

По содержанию мышьяка, сурьмы, марганца, фтора, хлора и других элементов растворы от переработки цинковых кеков практически не отличаются от растворов, получаемых при выщелачивании огарка, и поэтому смешиваются с этими растворами.

Ярозитная технология по сравнению с гетитной имеет следующее преимущество: значительно меньше потери цинка с железистым кеком. Содержание цинка в гетитном осадке - 3-4 %, а в ярозитном его можно снизить до 2-3 %; меньше выход железистого кека, при этом кек получается с более высоким содержанием железа; ярозитный кек значительно лучше отстаивается, фильтруется и промывается, поскольку имеет кристаллическую структуру; незначителен расход реагентов, служащих для образования ярозитов, т.к. последние содержат небольшое количество натрия, калия или аммония [11].

Недостатком ярозитной технологии по сравнению с гетитной является ухудшение очистки растворов от тех примесей, которые практически полностью выводятся с гидроксидами железа (мышьяк, сурьма, германий и другие), а также то, что растворы необходимо дополнительно очищать от остаточного железа.

1.2.2. Переработка цинковых кеков пирометаллургическим методом

Пирометаллургические методы переработки кеков отличаются большим разнообразием и основаны главным образом на реакциях восстановления оксида и ферритов цинка с помощью углеродистых восстановителей при относительно высоких температурах, возгонке цинка, свинца, редких металлов и окислении возгонов в газовой фазе.

Пирометаллургические способы включают плавку кеков в печах различных типов (шахтных, электрических) и восстановительно-дистилляционный обжиг - вельцевание в трубчатых печах.

Плавка кеков в шахтной печи - газогенераторе - применяется на заводе Вивьен во Франции [12].

Шихту предварительно агломерируют или брикетируют. Для этого влажные цинковые кеки смешивают с коксовой мелочью (18 % от массы кеков), сушат в трубчатой печи и подсушенный материал брикетируют в брикеты массой около 1,5 кг, диаметром 130 мм и высотой 80 мм.

В печь вместе с брикетами загружают до 22 % кускового кокса, суммарный расход кокса составляет 40-45 % от массы кеков.

Печные газы содержат 10-12 % CO_2 и 23-25 % CO и вместе с возгонками направляются в пылеуловительную систему. Возгоны, уловленные из газов, поступают на переработку, а очищенные газы - на подогрев воздуха. Возгоны содержат до 50 % Zn и 20 % Pb .

Для лучшей отгонки цинка в шихту плавки вводят значительное количество известняка и кремнистых флюсов, получая шлаки, содержащие 30-34 % SiO_2 ; 18-24 % CaO ; 18-20 % FeO . Штейн, получаемый, при плавке, содержит 6-7 % Cu ; 55 % Fe ; до 2 кг/т Ag и 5 г/т Au .

Жидкие продувки плавки - шлак и штейн - периодически выпускают в ковши, в которых они разделяются отстаиванием.

Извлечение металлов в соответствующие продукты составляет: в возгоны - 88-90 % Zn и до 85 % Pb ; в штейн - 93 % Cu ; 94-95 % Au и Ag . Процесс позволяет достаточно полно извлечь содержащиеся в кеках металлы, но связан с большим расходом кокса и сопровождается большим настылеобразованием в печи, в настоящее время он не имеет широкого распространения в мировой практике цинкового производства [13].

Плавка цинковых кеков вместе со шлаками свинцового производства в электропечи осуществляется следующим образом.

Цинковые кеки агломерируют с добавкой 15-20 % шлаков свинцового производства. Агломерат смешивают с подсушенным шлаком и плавят в закрытой электропечи с добавкой в шихту 2-3 % кокса. При этом 75 % цинка и часть свинца возгоняются и конденсируются в жидкий металл в орошаемом цинком конденсаторе. Около 70 % меди извлекается в штейн, столько же и свинца - в черновой металл.

Затем полученный шлак плавят с добавкой извести и кокса для получения чугуна, содержащего 1,5 % C; 2,0 % Si; 0,3 % S; 1 % Cu. Этот чугун рафинируют известковыми шлаками, а конечные шлаки, содержащие, %: 34-35 SiO₂; 30-35 CaO; 7-9 Al₂O₃ и 1-2 Fe, могут быть использованы для производства строительных материалов.

Наибольшее распространение среди пирометаллургических методов переработки цинковых кеков получил процесс вельцевания.

Вельцевание проводят в вельцехах цинковых заводов во вращающихся трубчатых печах (рис. 1.3).

1.2.3. Технология переработки цинковых кеков вельцеванием

Вельцех цинкового завода Алмалыкского горно-металлургического комбината (АЦЗ) осуществляет прием и переработку привозного окисленного сырья: шлаковозгоны, кеки и прочие, переработку собственных цинковых кеков, прокалку полученной окиси с целью отгонки хлора и фтора, отмывку вторичной окиси и выдачу окиси цинка в выщелачивательный цех.

В состав вельцефа входит:

- фильтровально-сушильное отделение;
- склад вельцефа и дробильно-шихтовочное отделение;
- печное отделение с системой пылеулавливания;
- обжиговое отделение;
- отделение переработки привозных шлаковозгонов;
- отделение переработки вторичных возгонов;
- установка помола марганцевой руды.

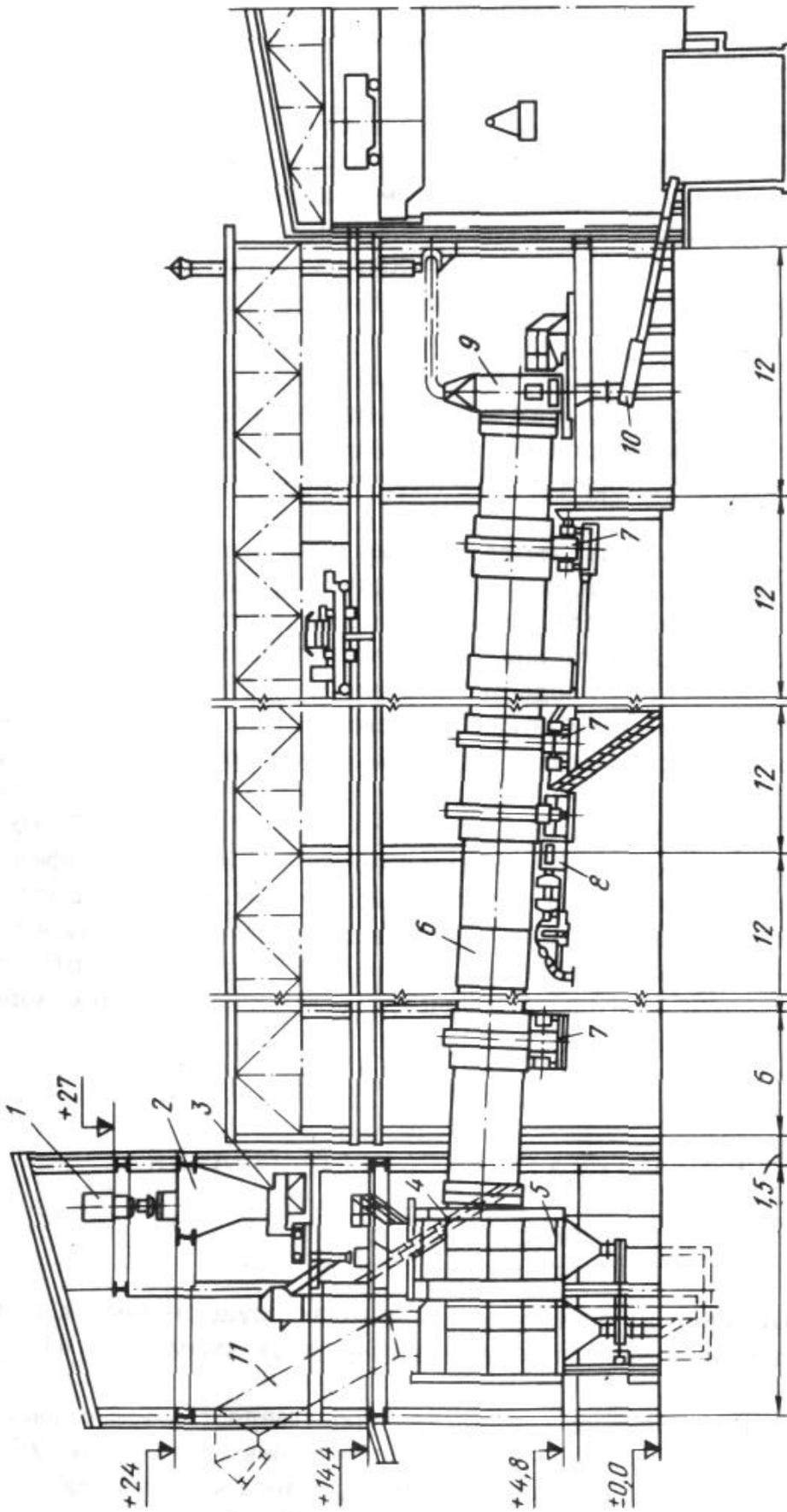


Рис. 1.3 - Вельц-печь: 1 - транспортер; 2 - бункер; 3 - питатель; 4 - загрузочная течка; 5 - верхняя головка печи; 6 - барабан; 7 - опоры печи; 8 - привод; 9 - нижняя головка печи; 10 - желоб для грануляции клинкера и смыва гранулята; 11 - газосход для отвода газов и возгонов

Основным сырьем вельцеа являются:

а) пульпа цинкового кека цеха выщелачивания, состава, %:

$Zn_{общ}$ 17-21; $Zn_{водный}$ 4-6,5; $Zn_{окисл}$ не более 1,0; Cd 0,25-0,4; Pb 2-4; Fe 16-19.

Ж:Т=1,0÷2,0:1.

б) пульпа свинцового кека цеха выщелачивания, состава, %: Zn не более 13; Pb 15-35, Cd 0,1-0,3 Ж:Т=1,0÷2,0:1.

в) привозное окисленное сырье.

Описание технологического процесса

Фильтровально-сушильное отделение

Процесс обезвоживания цинковых и свинцовых кеков производится в две стадии:

а) фильтрация на дисковых вакуум-фильтрах;

б) сушка в сушильных барабанах.

Пульпа цинкового и свинцового кека из выщелачивательного цеха по желобам поступает в механические мешалки. В мешалках пульпа подогревается острым паром до температуры 60-80⁰С и насосами закачивается в напорные баки. Из напорных баков пульпа самотеком поступает в ванны дисковых вакуум-фильтров на фильтрацию. Уровень пульпы в ваннах дисковых вакуум-фильтров поддерживается постоянным и регулируется автоматически. Фильтрат с дисковых вакуум-фильтров поступает в сборники и насосами откачивается в цех выщелачивания с содержанием твердого не более 30 г/л.

Сушка кека производится в сушильных барабанах. Температура газов на входе в барабан 750-800⁰С. Температура газов на выходе из сушильного барабана 200-250⁰С. Отопление сушильных барабанов производится природным газом. Расход природного газа 100÷300 нм³/ч на одну топку сушильного барабана. Кек из сушильного барабана с влажностью: свинцового кека 10÷17 %, цинкового кека 16-20 % поступает на ленточный транспортер и подается в отсеки склада.

Основными составляющими для приготовления шихты являются цинковый кек, кокс или коксовая мелочь, шлак цинксодеждающий, оборотные материалы и прочее окисленное сырье.

Кокс из отсеков склада грейферным краном загружается в бункер. Из бункера наклонным транспортером подается в корпус крупного дробления на инерционный грохот, где происходит разделение кокса на мелкую фракцию (-25 мм) и крупную фракцию (+25 мм). Крупная фракция по герметически закрытой течеке поступает на дробилку. Конечная фракция кокса после дробления 3÷10 мм, направляется на приготовление шихты.

Печное отделение с пылеулавливанием

Шихта ленточными питателями подается на весоизмерители и далее на питатель и по течеке загружается в вельцпечь. Расход кека: 10÷16 т/ч, расход кокса: 4,5÷7 т/ч.

Процесс вельцевания производится в трубчатых вращающихся печах длиной 50 м и диаметром 3,6 м. Условно рабочее пространство печи делится на 3 зоны:

а) Верхняя зона – зона подсушивания, где шихта подсушивается отходящими газами. В конце этой зоны загорается кокс.

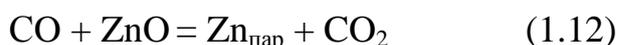
б) Средняя зона - реакционная, где протекают основные реакции. В ней идет восстановление и возгонка металлов.

в) Нижняя зона – формирование клинкера, здесь идет догорание коксика, восстановление и окончательное извлечение цинка. Температура в нижней зоне печи 1000-1100⁰С. Для повышения температуры на выгрузке клинкера из печи с целью дожигания оставшегося коксика и повышения извлечения цинка в нижнюю зону печи подается сжатый воздух с расходом: 3000÷5000 м³/ч.

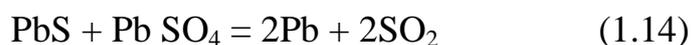
При вельцевании материал в печи поддерживается в твердом состоянии и для того, что бы не было жидкой фазы, шихту грузят с небольшим избытком восстановителя-коксовой мелочи. Если клинкер идет слишком оплавленный и в

печи появляется шлаковая или штейновая ванна, загрузку кокса в печь увеличивают. Шихта занимает 15-20 % объема печи. При вращении печи шихта хорошо перемешивается. Скорость вращения печи от 0,7 до 1,00 об/мин.

В контакте с углеродом оксид цинка восстанавливается:



Металлический цинк в атмосфере печи окисляется и окись цинка потоком газа уносится в газоходный тракт. Оксид свинца PbO и сульфид свинца PbS возгоняются при температуре свыше 750 °С. При высокой температуре в слое шихты реакционной зоны печи PbS взаимодействует с сульфатом и оксидом свинца:



Металлический свинец не возгоняется, а смешивается со штейном и уходит в клинкер. Для того, чтобы уменьшить потери свинца, следует возгонять его в верхней зоне печи.

Во второй половине печи развиваются реакции приводящие к возгонке цинка из сульфидов и силикатов:



Железо в шихте находится в виде ферритов, гематита Fe₂O₃, магнетита Fe₃O₄. В реакционной зоне печи железо восстанавливается. Закись FeO, при наличии в шихте диоксида кремния, ошлаковывается с образованием фаялита.

С наличием железа связано образование настылей. В зоне высоких температур идет образование кричного железа. Железо, в виде-полурасплавленной губчатой массы размазывается по стенкам печи, образуя

настыль. Настыль науглероживается, и обваливаясь, выходит с клинкером в виде чугунных плит. Сульфиды железа и меди, сплавляясь с сульфидами Рb и Zn, образуют штейн, в который переходит металлический Рb. Штейн пропитывает твердые частицы шихты образуя штейновую ванну. Штейновая ванна вызывает трудности при её ликвидации. При появлении штейновой ванны увеличивают загрузку восстановителя, чтобы клинкер стал более сыпучим. Если это не помогает снижают температуру на нижней головке печи до температуры застывания штейна. Клинкер выгружается из вельцпечи через нижнюю головку, смывается водой и по желобам поступает в зумпф-отстойник.

Клинкер должен содержать:

Цинка – не более 1,2 % - при вельцевании кеков

Цинка – не более 1,2 % - при вельцевании шлаков

Углерода – не более 18 %.

Разряжение в верхней головке печи составляет 0,5÷5 мм вод.ст. Для розжига печи, а также для поддержания необходимой температуры в печи во время её работы, на нижней головке печи установлена газовая горелка ГВП-4, которая работает на природном газе. Производительность горелки до 550 м³/ч. Расход газа 260,6 кг условного топлива на тонну перерабатываемого сырья. Газы, содержащие оксиды металлов и механически унесенные компоненты шихты, имеющие температуру 750÷900⁰С, через верхнюю головку печи и пылевую камеру поступают в коллектор грязного газа. Вельцоксиды, уловленные в пылевой камере являются оборотными, так как содержат значительное количество механически унесенного кека.

Очищенные от пыли газы через коллектор чистого газа выбрасываются в атмосферу через трубу.

Запыленность отходящих газов не превышает 0,02 г/м³.

Вельцоксид цинка из коллекторов, кулеров и рукавных фильтров системой винтовых и элеваторов подается в приемные бункера обжигового отделения.

Состав вельцооксида, в %

Zn _{общ}	Zn _{окисл}	Pb	Cd _{общ}	Cd _{окисл}	Cl	F
50-56	49-53	10-14	0,8-1,2	0,7-1,1	0,4-1,0	0,02-0,08

Технико-экономические показатели работы вельцефа АЦЗ:

1.	Выход оксидов от кеков, %	30,0-32,1
2.	Выход клинкера от кеков, %	63,0-63,1
3.	Растворимость, %:	
	оксида цинка	96,1 – 97,5
	оксида кадмия	84,6 – 92,0
4.	Содержание цинка в окиси, %	56,0 – 56,5 %
5.	Содержание в клинкере, %	
	углерода	13,7 – 16,0
	цинка	1,2 – 1,78
6.	Запыленность газов после рукавных фильтров	0,02-0,05 г/нм ³
7.	Производительность трубчатых печей, т/сут	205,2 – 212
	по кекам АЦЗ	
	по шлакам	280
8.	Выход окиси от шлаков, %	12
9.	Выход клинкера от шлаков, %	11
10.	Коэффициент использования вельцпечей, %	78 - 82

1.3. Выводы по главе 1

В результате выполненного обзора современного состояния производства цинка и переработки цинковых кеков:

- выявлено, что в настоящее время особый научный и практический интерес представляет проблема экономической эффективности комплексного использования цинкового сырья;

- определено, что комплексное использование сырья характеризуется ценностной его структурой. Стоимостное отношение металлов в цинковом концентрате, %: 66,8 Zn; 9,7 (Ag + Au); 8,9 Cd; 7,6 S; 2,9 Pb; 2,6 Cu; 1,8 In;

- установлено, что в мировой практике для извлечения цинка из концентратов применяют два способа - пирометаллургический (дистилляционный) и гидрометаллургический (электролитический);

- определено, что 15 % мирового производства цинка осуществляется по пирометаллургической, а 85 % по гидрометаллургической схеме;

- выявлено, что промпродуктом, представляющим наибольший интерес с позиции комплексности использования сырья, являются цинковые кеки, получающиеся после выщелачивания обожженного цинкового концентрата, выход которых составляет от 25 до 45 % от массы огарка;

- кеки перерабатываются методом вельцевания, в результате которого цинк переходит в возгоны, но часть цинка остаётся в отходах вельцевания в клинкере и безвозвратно теряется, содержание цинка в клинкере колеблется от 0,7 до 2,0 %;

- применение нефтяного кокса в качестве восстановителя при вельцевании цинковых кеков в литературе не обнаружено.

В связи с этим, для решения поставленной цели по использованию нефтяного кокса местного производства в качестве восстановителя при вельцевании цинковых кеков, взамен импортируемого за валюту кокса поставлены следующие задачи:

- анализ теоретических основы и практика переработки цинковых кеков;
- изучение технологии переработки цинковых кеков методом вельцевания;
- выбор объекта и определение методики исследования;
- исследование процесса вельцевания цинковых кеков при использовании в качестве восстановителя нефтяного кокса и определение его влияния на степень возгонки цинка.

Глава 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследований

В качестве основных объектов исследования послужили цинковые кеки, полученные после сернокислотного выщелачивания цинковых огарков АЦЗ и нефтяной кокс Ферганского нефтеперерабатывающего завода.

Рациональный состав цинкового огарка полученного после окислительного обжига сульфидного цинкового концентрата приведён в табл.

2.1.

Таблица 2.1.

Рациональный состав обожженного цинкового концентрата

№	Соединения	Содержание, %
1	ZnO	57,3- 60,73
2	ZnSO ₄	7,72 - 8,27
3	ZnS	0,71 - 1,12
4	ZnO·Fe ₂ O ₃	15,59 - 16,3
5	PbO	0,9
6	PbSO ₄	1,22 - 1,3
7	CuO	0,68 - 1,35
8	CuSO ₄	0,20 - 0,43
9	CuS	0,12 - 1,3
10	CuO·Fe ₂ O ₃	0,29 - 0,4
11	CdO	0,33 - 0,62
12	CdSO ₄	0,08 - 0,1
13	CdS	0,10 - 0,14
14	CdO·Fe ₂ O ₃	0,20 - 0,27
15	FeO	0,62 - 0,70
16	Fe ₂ O ₃	0,38 - 0,40
17	MgSO ₄	1,1- 1,67
18	CaSO ₄	2,28 - 2,70
19	SiO ₂	2,8 - 3,33
20	Al ₂ O ₃	1,22 - 1,8
21	Прочие	1,11- 1,52

Выход цинковых кеков после сернокислотного выщелачивания составил 34 % от массы исходного огарка.

Химический состав полученных цинковых кеков приведён в табл. 2.2.

Таблица 2.2.

Химический состав цинковых кеков по основным
компонентам

Соединения	Содержание, %
Zn	19,4
в том числе:	
ZnO	1,72
ZnSO ₄	0,74
ZnS	1,66
ZnO·Fe ₂ O ₃	15,3
Pb	5,8
в том числе:	
PbO	0,54
PbSO ₄	0,21
PbS	0,45
PbO·Fe ₂ O ₃	4,52
Cd	0,20
в том числе:	
CdO	0,019
CdSO ₄	0,007
CdS	0,015
CdO·Fe ₂ O ₃	0,154
Cu	1,57
в том числе:	
CuO	0,144
CuSO ₄	0,052
CuS	0,12
CuO·Fe ₂ O ₃	1,25
S	7,7
Fe	23,2
CaO	2,7
MgO	1,0
Al ₂ O ₃	2,2

Как было сказано ранее, в качестве восстановителя и топлива в шихту вельцевания добавлялся нефтяной кокс в количестве 40% от массы шихты.

Для исследования были отобраны пробы нефтяного сернистого прокалённого кокса марки КПС-3 Ферганского нефтеперерабатывающего завода (основные характеристики нефтяного кокса приведены в табл. 2.3).

Таблица 2.3.

Показатели нефтяного кокса марки КПС – 3 ФНПЗ

№	Наименование показателей	Значение
1	Массовая доля углерода, %	85,5 – 90,0
2	Зольность, %, не более	0,39
3	Массовая дол серы, %, не более	2,67
4	Массовая доля общей влаги, %, не более	0,16
5	Массовая доля активных элементов, %, не более	
	Кремния	0,08
	Железа	0,08
	Ванадия	0,03
6	Действительная плотность, г/см ³	2,02
7	Массовая доля кокса с размером кусков более 6 мм, %, не менее	30,0
8	Насыпная плотность, г/см ³ , не менее	0,86
9	Массовая доля летучих веществ, %	8,3

Гранулометрический состав нефтяного кокса марки КПС – 3 ФНПЗ приведён в табл. 2.4.

Таблица 2.4.

Гранулометрический состав нефтяного кокса ФНПЗ

Фракция	+ 10	+7	+5	+3	+2,5	+2	+1,7	+1,5	+1,2	Остаток	Всего
%	39,1	6,3	5,1	2,8	3,0	4,1	2,5	3,4	2,4	31,3	100

Внешний вид нефтяного кокса марки КПС – 3 Ферганского нефтеперерабатывающего завода приведена на рис 2.1.

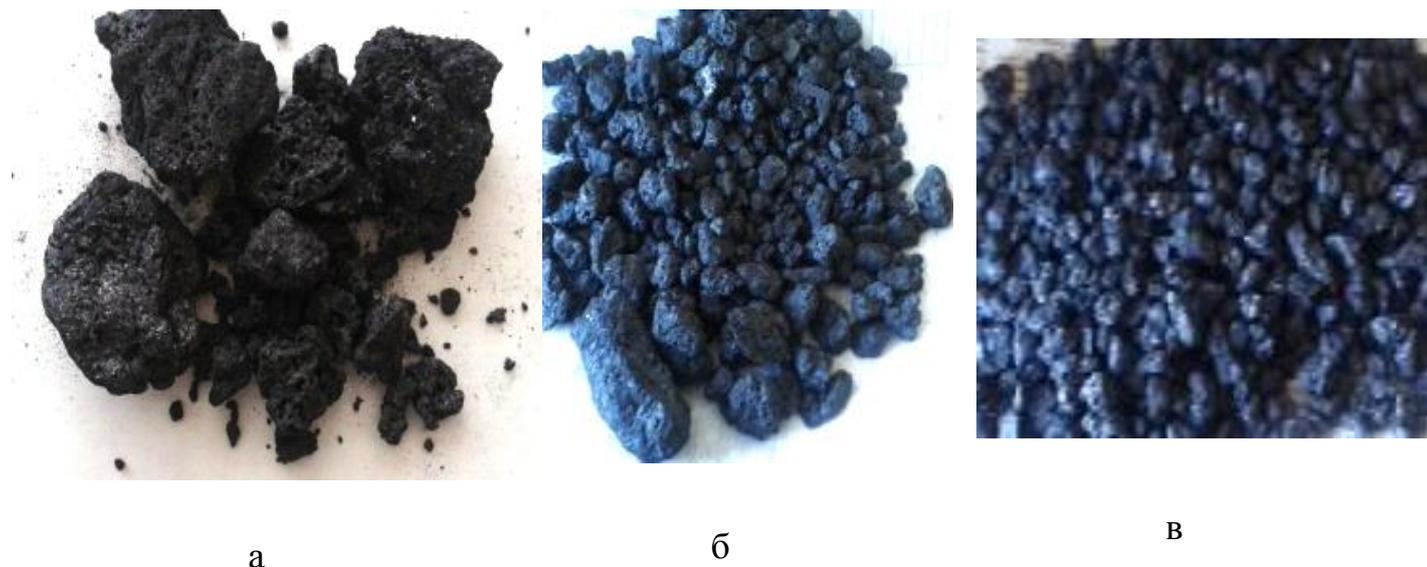


Рис. 2.1. – Нефтяной кокс ФНПЗ: а – кусковой (+25 мм); б – «орешек» (-25+6 мм); в – мелочь (- 6 мм)

2.2. Методика исследования

Вельцевание цинковых кеков при добавке в шихту нефтяного кокса Ферганского нефтеперерабатывающего завода, проводилось на лабораторной установке трубчатой вращающейся печи (рис. 2.2).

Установка состоит из компрессора, трубчатой вращающейся электропечи с внутренним диаметром 53 мм, длиной 517 мм, охлаждающей и улавливающей возгоны системы.

Печь имеет жёстко закрепляющиеся на опоры съёмные крышки с внутренними подшипниками, которые надеваются на обоих концах печи. В центре крышек имеются отверстия, которые служат для загрузки и разгрузки материала, подачи пара, а также для отвода возгонов обжига.

Печь установлена на опорных роликах и приводится в движение с помощью электродвигателя со скоростью 6 об/мин. Для передвижения материала внутри рабочего пространства печи, печь устанавливается под углом 5-10 градусов.

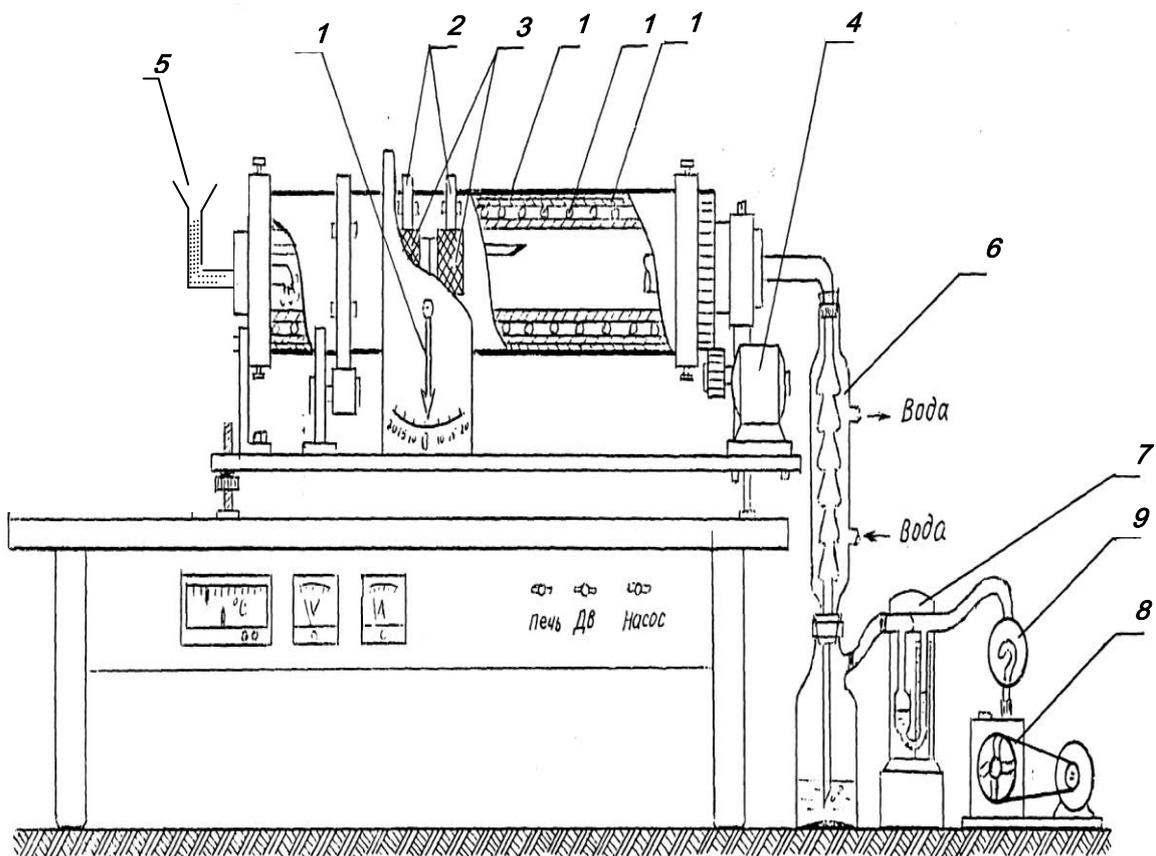


Рис. 2.2. - Лабораторная установка для вельцевания цинковых кеков 1- трубчатая вращающаяся печь (ТВП); 2 - контактное кольцо; 3 - графитовый контакт; 4- электродвигатель; 5- воронка для загрузки шихты; 6 - холодильник; 7 - манометр; 8 - воздушный насос; 9 - стеклянный шар для стабилизации подсоса; 10 - указатель наклона печи; 11 - кварцевая трубка; 12 - нихромовая спираль.

Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЦИНКОВЫХ КЕКОВ ПРИ ВЕЛЬЦЕВАНИИ

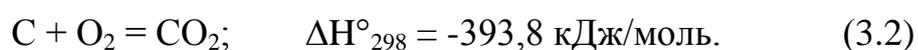
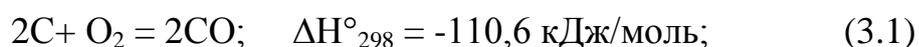
3.1 Поведение углерода

Как видно из свойств металлургического кокса нефтяного кокса, углерод является основным химическим элементом, участвующим в процессе вельцевания цинковых кеков. Содержание углерода в металлургическом и нефтяном коксе составляет 80-90%.

Согласно практическим данным при вельцевании цинковых кеков 28,3% углерода, загружаемого в вельц-печь с коксом, непосредственно сгорает в кислородной атмосфере печи, 26,0% углерода теряется с клинкером, 20,6% идёт на восстановление оксидов железа, 10,2% на восстановление оксида цинка и 11,3% на восстановление сульфатов.

Наряду с реакциями восстановления металлов, реакции взаимодействия углерода с кислородом и диоксидом углерода (CO_2) являются основными процессами, протекающими в вельц-печах.

Взаимодействие углерода с кислородом протекает с выделением тепла:

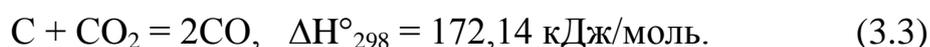


Изобарно-изотермические потенциалы этих реакций до максимальных температур вельц-процесса (1300-1350°C) имеют следующие температурные зависимости [14-16]:

$$\Delta Z_{3,1} = -107\,152 + 2,0 \text{ Tlg}T + 3,26 \cdot 10^{-3} T^2 - 4,44 \cdot 10^5 T^{-1} - 102,3 T \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta Z_{3,2} = -391\,581 + 5,86 \text{ Tlg}T + 0,29 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,59 \cdot 10^5 T^{-1} - 21,767 T \text{ Дж/моль}.$$

Реакция взаимодействия углерода с диоксидом протекает с поглощением тепла:



Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала реакции (3.3) следующая: $\Delta Z_{3,3} = 177318 - 1.84 \lg T + 6 - 24 \cdot 10^{-3} T^2 - 7.28 \cdot 10^5 T^{-1} - 182.88 T$ Дж/моль.

Термодинамические характеристики равновесия реакции (3.3) приведены в табл. 3.1:

Таблица 3.1

t, °C	600	700	800	900	1000	1100	1200
ΔZ , Дж/моль.	16 811	-866	-18443	- 35 958	- 57 468	-70 450	-87 548
$P_{CO} : P_{CO_2}$ МПа	0,00966	0,1113	0,7889	3,990	22,80	47,86	125,9

К настоящему времени проведен ряд исследований [15] по изучению кинетики реакции (3.3), включая исследования с различными типами углерода при различных парциальных давлениях углекислого газа.

Общепринято считать, что первым актом в реакции (3.3) является адсорбция CO_2 активными точками поверхности углерода. Затем происходит образование молекулы CO графито-кислородного комплекса, который после адсорбции свежей молекулы CO_2 может перестроиться и выделить CO. Избыток CO в газовой фазе над углеродной поверхностью конкурирует с CO_2 за активные места и тем самым в некоторой степени препятствует окислению углерода.

При вельцевании цинксодержащих материалов по техническим условиям необходимо использовать коксовую мелочь крупностью частиц 1-10 мм. Обычно на практике преобладающей является фракция 0,5-5 мм. Поэтому представляет интерес выяснить влияние крупности коксика на скорость его окисления в пределах размера частиц твердого углеродистого восстановителя (0,5 - 5 мм). В табл. 3.2 приведена зависимость скорости горения коксика V при

800°C от крупности частиц и продолжительности опыта (начальная навеска 5 г):

Таблица 3.2

Зависимость скорости горения коксика от крупности частиц при 800 °С

Фракция, мм v, мг/мин, при τ, мин:	0,5	0,5-1	1-2	2-5
10	22,0	22,0	23,0	23,0
20	15,0	16,0	17,0	17,5
30	11,0	11,2	11,2	11,7

Из данных следует, что скорость горения коксика в воздушной атмосфере практически не зависит от крупности (в пределах 0,5-5 мм), но заметно снижается со временем протекания опыта.

3.2 Поведение соединений цинка и железа

В поступающих на вельцевание материалах цинк присутствует в различных формах. Так, в окисленных рудах 55-65 % цинка находится в виде карбонатов и гидроцинкатов. В шлаках свинцовой и медноцинковой плавков он присутствует в основном в форме сложных железозинковых силикатов (70-80%) и ферритов (10-15%), а также сульфидов (8-10%). Таким образом значительная часть цинка в перерабатываемом сырье связана с железом в виде различных соединений.

В вельц - печи в конце зоны сушки и в начальной зоне диссоциации карбонатов и сульфатов прежде всего происходит разложение карбоната цинка и гидроцинката. Как известно, $ZnCO_3$ при нагревании начинает разлагаться при 140 °С и наблюдается заметное выделение CO_2 . При 300 °С выделение газа происходит в течение часа и полностью заканчивается при 440 °С. Теплоту диссоциации карбоната цинка по реакции



определил термографически Сабатье, при этом $\Delta H = 59,84$ кДж/моль. Кинетику разложения $ZnCO_3$ изучал Бруж.

Сульфат цинка $ZnCO_3$ разлагается условно по реакции



Уравнение изобарного потенциала реакции (3.5) приведено Н.П. Диевым и А.И. Окуневым: $\Delta Z = - 210610 + 15836 T$ Дж/моль.

В действительности состав газовой смеси, равновесной с твердыми $ZnSO_4$ и ZnO , более сложен. Газовая смесь в условиях равновесия состоит из SO_3 , SO_2 , O_2 , Zn , S_2 . Концентрация паров цинка и серы очень мала, однако с ростом температуры от 600 до 900°C парциальное давление паров цинка возрастает на шесть порядков (с 10^{-14} до 10^{-8}), а серы на 11 порядков (с 10^{-34} до 10^{-23}).

Начало термической диссоциации $ZnSO_4$, по данным разных авторов, проходит при различных температурах (700-830°C). По данным Хегедюша и Фуккера, изучавших начало диссоциации $ZnSO_4$ в токе воздуха, отмечено образование основной соли ($ZnSO_4 \cdot 0,5ZnO$) при 290 - 610°C и разложение ее при температуре выше 810°C.

Скорость реакции разложения сульфата цинка исследовали Н.П.Диев и А.И.Окунев. Кинетику реакции изучали в токе азота. Продукты диссоциации SO_2 и SO_3 пропускали через поглотительные колбы, и скорость реакции определяли по общему количеству поглощенной серы. Кажущаяся энергия активации из экспериментальных данных оказалась равной $E = 278300$ Дж/моль. Как отмечают эти авторы, начало диссоциации сульфата цинка наблюдалось при температуре выше 600-650 °С.

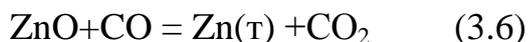
Таким образом, основная масса сульфатов, карбонатов цинка, гидроксидов цинка в процессе вельцевания разлагается до оксида, который далее при нагревании материала восстанавливается до металла.

Восстановление оксида цинка углеродом. Температуру плавления цинка принимают равной 419,5°C. При 907°C равновесное давление паров цинка достигает 101,3 кПа.

Равновесное давление паров жидкого цинка (кПа) определяют по уравнению Несмеянова и Ильичевой:

$$\lg p_{\text{Zn}} = - 845,2/T + 0,995.$$

Оксид углерода восстанавливает ZnO по реакции



При температурах ниже 900°C CO распадается по реакции



Так, при 600°C и давлении 101,3 кПа распад CO достигает 70%, при 600-800°C реакция протекает только в присутствии металлических катализаторов.

Многие авторы отмечают, что реакция (3.6) начинается при 375-425 °C и протекает практически до конца при 1100 – 1200 °C.

По данным Ланге, уравнение для ΔZ реакции (3.6) следующее:

$$\Delta Z = 199457 + 25,95 T \lg T - 0,21 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,0 \cdot 10^5 T^{-1} - 207,6 \text{ Дж/моль}.$$

По этим данным определены значения ΔZ и $\lg K_p$ результаты которых представлены ниже:

t, °C	600	700	800	900	1000
ΔZ , Дж/моль	86 542	74 765	63 026	51 534	40 084
$\lg K_p$, кПа	-3,177	-2,013	-1,067	-0,291	+0.356

Восстановление оксида цинка твердым углеродом можно представить суммарной реакцией:



Эту реакцию можно рассматривать как совокупность реакций (3.3) и (3.6).

Для реакции (3.8), используя ΔZ реакций (3.3) и (3.6), получим следующее уравнение изобарного потенциала:

$$\Delta Z_{2.2.5} = 376776 + 24,1 T \lg T + 6,0 \cdot 10^{-3} T^2 - 6,28 \cdot 10^5 T^{-1} - 390,57 T \text{ Дж/моль}.$$

Ниже приведены данные по определению ΔZ и $\lg K_p$ по реакции (3.8) :

t, °C	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
ΔZ , Дж/моль	101612	71 907	42503	13254	-15928	-44549	-73125	101683
$\lg K_p$ кПа	-4,075	-1,857	-0,067	+1,411	+2,6535	+3,70	+4,59	+5,38

Исследования по восстановлению оксида цинка показали, что он восстанавливается твердым углеродом начиная с 920°C. Если ZnO и C отделены друг от друга, реакция идет медленнее, чем при тщательном смешении твердых фаз. Из указанных опытов следует, что ZnO восстанавливается не твердым углеродом, а оксидом углерода (CO). При 1125°C газ в условиях равновесия содержит 99 % CO и 1 % CO₂.

Поведение соединений железа. Железо, всегда присутствующее в поступающих на вальцевание кеках, оказывает большое влияние на процесс возгонки цинка, но одновременно вызывает ряд вредных явлений.

Основная его масса присутствует в кеке в виде феррита, магнетита и гематита. Окислы железа в процессе вальцевания активно восстанавливаются до металла.

Во второй половине печи, когда количество содержащегося в шихте металлического железа достаточно велико, развиваются реакции, приводящие к возгонке цинка из трудновосстановимых соединений - силикатов и сульфидов:



Давление паров цинка, развивающееся в результате реализации этих реакций, приведено в табл. 3.3

Таблица 3.3

Температура, °С	Давление паров, мм. рт. ст. для реакции		
	1	2	3
1000	19	1,4	85
1100	85	7,8	363
1200	302	33,8	1260

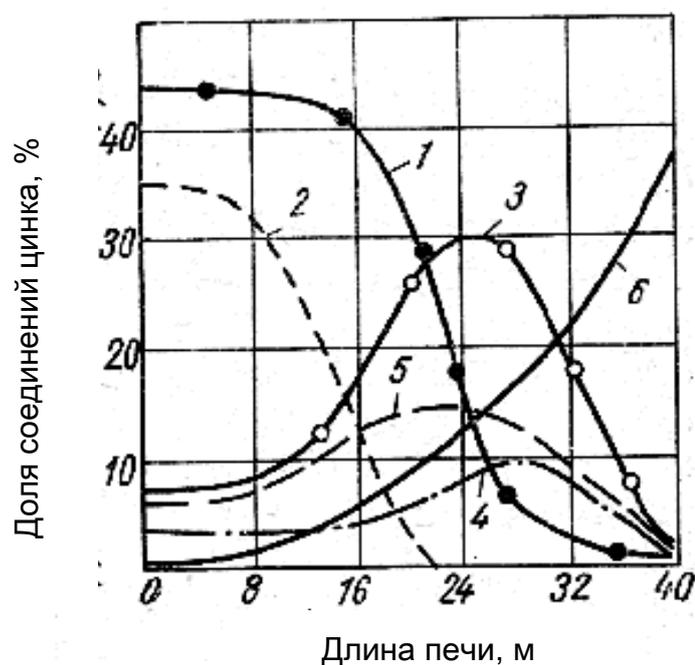


Рис. 3.1. - Остаточное содержание цинка в реакционной массе: 1- феррит: 2 – сульфат, 3 – окись, 4 – силикат, 5 – сульфид, 6 – металлическое железо.

На рис. 3.1 видно, что с ростом доли восстановленного железа в печи снижается содержание сульфида, силиката и окиси цинка в шихте. Следовательно, железо способствует повышению извлечения цинка при вельцевании кеков. В то же время значительная растворимость галлия и германия в железе снижает степень их перехода в возгоны при вельцевании. С наличием железа в кеках связано образование настывлей и металлизированных шаров. Настыль является следствием образования эвтектики $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeO}$ с температурой плавления 1180°C , а также науглероживания железа с появлением чугуна, мелкие частицы которого свариваются в крупные шары,

достигающие в аварийных случаях массы 2 - 3 т. Поскольку металлическое железо и углерод присутствуют в любой вельц-печи, желательно чтобы зона температуры выше 1150 °С была максимально короткой.

Изучением поведения железа в процесса вельцевания занимались Г.А.Комлев и В.Н.Гареев.

В работе [17] приведены следующие температурные зависимости изобарно-изотермического потенциала и константы равновесия для реакций восстановления оксидов железа в интервале 1250 - 1300°С:



$$\Delta Z = - 52\,310 - 41,0T \text{ Дж/моль}, \lg K_p = 2726/T + 2,144;$$



$$\Delta Z = 35\,380 - 40,16 T \text{ Дж/моль}, \lg K_p = - 1850/ T + 2,10.$$



$$\Delta Z = -13\,160 + 17,21T, \lg K_p = 688/T - 0,90;$$



$$\Delta Z = - 1030 + 2,967T, \lg K_p = 54T - 0,155.$$

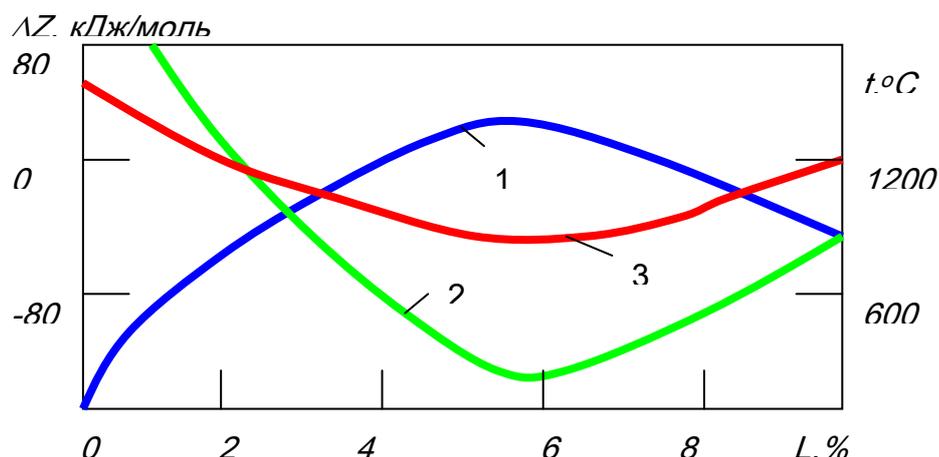


Рис. 3.2. - Распределение температур (1) и изменение изобарных потенциалов (ΔZ) реакций восстановления Fe_3O_4 [(3.16) – кривая 2 и (3.17) – кривая 3] по длине печи L

Г.А.Комлев и В.Н.Гареев приводят данные изменения изобарных потенциалов реакций по длине вельц-печи согласно распределению в ней температур (рис. 3.2):



При продвижении материала в печи доля металлического железа в реакционной массе вельцуемого продукта постоянно возрастает. В случае вельцевания цинковых кеков существует следующая закономерность. Доля трехвалентного железа в реакционной массе вельцуемого материала непрерывно снижается, а доля двухвалентного железа в середине печи проходит через максимум и при дальнейшем продвижении материала уменьшается с 60 до 20—22 %.

3.3. Поведение соединений свинца

При вельцевании цинк-свинецсодержащих материалов очень важно более полно отогнать наряду с цинком свинец.

Скорость возгонки PbS, PbO и Pb изучали в работе [18]. Ее рассчитывали по формуле Ленгмюра, которая определяет максимальное количество возогнанного соединения в единицу времени:

$$W_{\text{мет}} = p \sqrt{M / 2\pi RT}$$

где $W_{\text{мет}}$ - количество металла, г/(см²-с); p - упругость пара, Н/см²; M - молекулярная масса, г; R - газовая постоянная; T - температура, К.

Наиболее летучим соединением свинца является PbS. Так, например, при 1200°С сульфид свинца отгоняется с поверхности в 23 раза быстрее, чем металлический свинец. Кроме того, практически отсутствует разница между интенсивностью улетучивания PbO и Pb до 1000°С. Выше этой температуры летучесть PbO становится более высокой, чем летучесть металлического свинца.

В условиях вельц-печи, как следует из термодинамических данных [16], сульфат свинца практически не разлагается до оксида по реакции



а происходит его восстановление до сульфида и металлического свинца:



$$\lg K_p = 0,09 + 4,02 \cdot 1000/T$$



$$\lg K_p = 9,65 - 6,1 \cdot 1000/T$$

При избытке восстановителя и выше 700°C реакция (3.20) идет до образования металлического свинца:



$$\lg K_p = (0,875 + 0,96) + (3,02 + 3,6) 1000/T$$

Зависимость изобарного потенциала и константы равновесия реакции (3.18) от температуры следующая:

T, °C.....	600	700	800	1000	1200	1400
$\Delta Z_{(3.1)} \text{ кДж/моль. } \dots$	187	172	163	141	121	103
$\lg K_p, \text{ кПа } \dots$	-9,19	-7,22	-5,94	-3,79	-2,3	-1,2324

Оксид свинца начинает восстанавливаться пористым углем при 415°C. Карбонат свинца PbCO_3 , присутствующий в окисленных рудах, разлагается по реакции



$$\Delta H = 697,2 \text{ кДж/моль.}$$

Равновесное давление CO_2 при диссоциации PbCO_3 достигает 101,3 кПа в области 400-500°C. PbS восстанавливается оксидом углерода и углеродом по реакциям:



Начало заметного выделения CS_2 и, следовательно, восстановления PbS углеродом отмечено при 1100°C .

Изобарный потенциал и константа равновесия реакции (3.23) в зависимости от температуры равны:

t, °C	808	900	999	1050	1098
Дж/моль.....	54 267	53 811	51 848	50 387	46 420
IgK кПа ...	-2,523	-2,398	-2,301	-1,991	-1,77

Согласно данным работы [19] кажущаяся энергия активации в интервале $400 - 600^\circ\text{C}$ в начальной стадии процесса восстановления $4\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ оксидом углерода составила 56,5, ортосиликата 74,0 и метасиликата 84,0 кДж/моль. Восстановление свинцовых силикатов при $400 - 600^\circ\text{C}$ протекает более медленно, чем свободно структурного оксида свинца.

При восстановлении свинцовых силикатов оксидом углерода при температурах $800-1000^\circ\text{C}$, при которых они находятся в жидком состоянии, наблюдаются различия в изменении величины константы скорости и степени восстановления. Процесс восстановления феррита свинца оксидом углерода хорошо описывается уравнением $\alpha = 1 - e^{-ktn}$, где α — степень восстановления; k — константа; t — время; n — кинетический, параметр (при исследованных температурах близок к 0,86). Кажущаяся энергия активации E при восстановлении феррита свинца определена по экспериментальным данным [10] при $400 - 600$ и $800 - 1000^\circ\text{C}$. В начальный период при степени восстановления 20 % $E = 55,0$ и $31,0$ кДж/моль соответственно, а при степени восстановления 30% $E = 56,5$ и $36,0$ кДж/моль.

Сопоставление величин кажущейся энергии активации реакции жидкофазного восстановления орто- и метасиликата свинца твердым углеродом с величинами энергии активации при 20 %-ной степени восстановления тех же силикатов оксидом углерода в интервале $800-1000^\circ\text{C}$ показывает, что в первом

случае они находятся в пределах 33,0 - 37,0, во втором 103 - 132 кДж/моль. Заметное положительное влияние на восстановление силикатов свинца оказывают добавки оксидов кальция, натрия и др., от количества которых в шихте зависит отгонка свинца из трудновосстановимых соединений в условиях вельц-процесса.

3.4. Поведение соединений кадмия

Наибольшей летучестью из основных металлов в процессе вельце-вания обладает кадмий. Температура плавления кадмия равна 320,84 °С, кипения 764 ± 2°С. Сульфид кадмия CdS возгоняется при 980°С. Сульфат кадмия CdSO₄ начинает разлагаться при 827°С с выделением SO₂ и образованием 5CdO · SO₃. При температуре выше 878°С последний разлагается с выделением SO₃ и образованием CdO. Карбонат кадмия CdCO₃ диссоциирует на CdO и CO₂ при 353 - 359°С; давление CO₂ становится равным 101,3 кПа, теплота диссоциации 182,6 кДж/моль.

Восстановление CdO углеродом происходит при температурах 475 и 625°С. В газовой фазе вельц-печи металлический кадмий окисляется кислородом при реакции

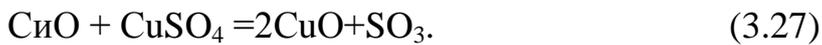


3.5. Поведение соединений меди

Температура плавления чистой меди равна 1083°С, Cu₂O 1230°С, полусернистой меди Cu₂S 1130 °С. При нагревании до температуры выше 500 С CuS диссоциирует с получением Cu₂S и S₂. Давление диссоциации CuS достигает 101,3 кПа в области 502-506°С.

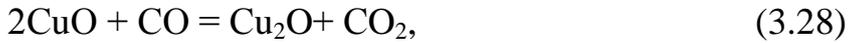
Сернокислая медь CuSO₄ плавится при 200°С. При нагревании она диссоциирует по реакциям:





Энтальпия диссоциации CuSO_4 равна 718,2 кДж/моль (при 25°C). Суммарное давление газов при диссоциации CuSO_4 по реакции (3.27) равно 101,3 кПа при 815 - 820 °С.

Реакция восстановления CuO оксидом углерода протекает по уравнению



$$\Delta H^{\circ}_{298} = 139,36 \text{ к Дж/моль.}$$

Начальная температура реакции (3.28), по данным разных авторов, колеблется в интервале 68-265°C. Изобарный потенциал реакции



в зависимости от температуры имеет следующие значения:

t, °С.....	200	400	600	845	1000	1105
ΔZ , Дж/моль.....	218,2	164,8	168,7	166,8	258,3	157,9

При восстановлении Cu_2O оксидом углерода до температур плавления меди Манером получены следующие значения изобарного потенциала и константы равновесия:

$$\Delta Z_{(3.29)} = -114200 + 6,14T \lg T - 5,85 \cdot 10^{-3} T^2 + 6,3 \cdot 10^{-6} T^3 - 29,381 \text{ Дж/моль};$$

$$\lg K_p = - 5980/T + 0,741 \lg T - 0,306 \cdot 10^{-3} T + 0,11 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,53.$$

Температура начала восстановления Cu_2O углеродом равна 160°C, а температура заметного восстановления CuO 390-440 °С.

3.6. Поведение соединений алюминия, магния, кальция

Оксиды этих металлов фактически не восстанавливаются при температурах вальцевания. Из соединений алюминия хорошо возгоняются его хлориды и в меньшей степени фториды. Давление насыщенного пара у AlCl_3 178-180 °С, в у AlF_3 , при 1291°С равно 101,3 кПа.

Начало термической диссоциации



установлено разными авторами при 900-950°С по этой реакции:

t, °С	950	1050	1150	1200
ΔZ кДж/моль. . . .	-102,8	-895	-77,4	-71,3

Термическая диссоциация MgCO_3 начинается при 405 °С, а кончается при 750 °С. Равновесное давление разложения MgCO_3 достигает 101,3 кПа при 625-650 °С.

Карбонат кальция разлагается при 800 – 920 °С. При 907°С равновесное давление CO_2 , равно 101,3 кПа. Энтальпия реакции при 20°С 1780 Дж/г, а при температуре реакции 907°С 1650 Дж на 1 г CaCO_3 [19]. При появлении свободного оксида кальция он принимает участие во взаимодействии с кремнеземом и оксидом алюминия.

Термохимические данные для силикатов и алюминатов кальция приведены ниже:



$$\Delta H^\circ_{1300} \text{ °С} = 449,05 \text{ Дж/г.}$$



$$\Delta H^\circ_{1300} \text{ °С} = 602.6 \text{ Дж/г.}$$



$$\Delta H^\circ_{1300} \text{ °С} = 38.1 \text{ Дж/г.}$$



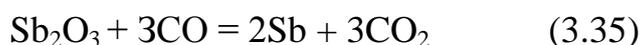
$$\Delta H^\circ_{1300} \text{ °С} = 301,3 \text{ Дж/г.}$$

3.7. Поведение сопутствующих металлов при вельцевания цинковых кеков

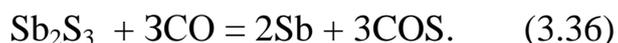
В цинковых рудах цинку часто сопутствуют редкие, благородные и другие металлы и их соединения. Эти металлы также встречаются в цинковых кеках, однако их присутствие в шихте вельцевания той или в иной степени влияет на процесс вельцевания. Некоторые из этих металлов переходят в газовые фазу в различных формах, а другие скапливаются в клинкере. В связи с чем изучение поведение сопутствующих элементов при вельцевании кеков вызывает особый интерес.

Металлический селен и оксиды селена имеют низкие температуры возгонки. Равновесное давление паров металлического селена равно 101,3 кПа, при 670-790°C, а для SeO₂, это давление достигается при 310 - 320°C. Металлический теллур имеет давление насыщенного пара 101,3 кПа при 990°C. Температура кипения TeO₂ равна 1257 °C [20].

Давление насыщенного пара сурьмы равно 101,3 кПа при 1440°C, а для Sb₂O₃ это же давление достигается при 1456 - 1570 °C. Точка кипения сернистой сурьмы Sb₂S₃ 1080 – 1090 °C. Sb₂O₃, восстанавливается оксидом углерода при 400—700°C по реакции



Содержание равновесного CO₂ при этих температурах более 99,5 %. Сернистая сурьма восстанавливается СО по реакции



Константа равновесия реакции составляет $K_p = P_{\text{COS}}/P_{\text{CO}} = 0,384$ при 1026°C.

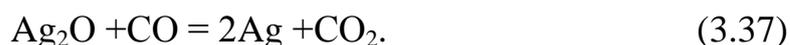
Мышьяк и сурьма, поступающие на вельцевание в виде арсенатов и антимонатов, восстанавливаются и образуют преимущественно арсениды и антимониды тяжелых металлов, переходящие в штейн, а затем в клинкер. Однако соединения мышьяка и сурьмы частично возгоняются и попадают в возгоны.

Таллий возгоняется в форме сульфида или металла и практически нацело переходит в возгоны. Оксиды индия сравнительно легко восстанавливаются при температурах вельцевания. Несмотря на то что металлический индий сравнительно малолетуч, он на 70 - 80% переходит в возгоны. Возгоночная способность индия возрастает при добавке в шихту до 0,1 % NaCl .

Висмут плавится при 272°C, при 1506°C давление насыщенного пара висмута равно 101,3 кПа. Сульфат висмута $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ начинает разлагаться при 405- 418°C с переходом в желтый сульфат $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$. При 570°C начинает выделяться SO_2 с образованием $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3$. Выше 870°C выделяется SO_3 и получается Bi_2O_3 . Температура начала заметного восстановления оксидов висмута, по данным [19], равна 430°C.

Оксид никеля сравнительно легко восстанавливается в токе CO при температуре ниже 900°C. При нагревании смеси NiO + C эндотермическая реакция протекает без остановок, медленно и в пределах 625 - 825°C. Никель и частично марганец ведут себя аналогично железу: восстанавливаются и переходят в клинкер.

Температура плавления серебра 961°C. При 2040 - 2313°C давление насыщенного пара серебра равно 101,3 кПа. Соединения серебра при температурах вельцевания практически нелетучи. Например, температура возгонки хлорида серебра в обычных условиях 1690°C. Оксид серебра восстанавливается CO по реакции



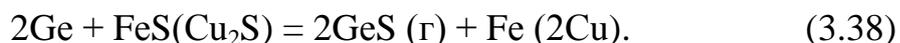
$$\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}} = - 256,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta Z^{\circ}_{200^{\circ}\text{C}} = - 242,26 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta Z^{\circ}_{350^{\circ}\text{C}} = 238,77 \text{ кДж/моль}.$$

Как отмечают В.И. и В.Л.Заблоцкие, серебро и золото на 70-75 % переходят в клинкер.

Галлий, поступающий в печь в форме оксидов, восстанавливается при более высокой температуре, чем цинк, и почти полностью переходит в клинкер. Соединения германия восстанавливаются до практически нелетучего металла, который частично сульфидируется и возгоняется по реакции



Большая часть германия (60-70%), как и металлическое железо, переходит в клинкер.

3.8. Выводы по главе 3

По результатам изучения поведения компонентов цинковых кеков при вельцевании можно сделать следующие выводы:

- установлено, что наряду с реакциями восстановления металлов, реакции взаимодействия углерода с кислородом и диоксидом углерода (CO_2) $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$, $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, являются основными процессами, протекающими в вельц-печах;

- выявлено, что основная масса сульфатов, карбонатов цинка, гидроксидов цинка в процессе вельцевания разлагается до оксида, который далее при нагревании материала восстанавливается до металла;

- исследования по восстановлению оксида цинка показали, что он восстанавливается твердым углеродом начиная с 920°C . Если ZnO и C отделены друг от друга, реакция идет медленнее, чем при тщательном смешении твердых фаз. Из указанных опытов следует, что ZnO восстанавливается не твердым углеродом, а оксидом углерода (CO).

Глава 4. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА НЕФТЯНОГО КОКСА ДЛЯ ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ЦИНКОВЫХ КЕКОВ

4.1. Сравнительный анализ свойств металлургического и нефтяного кокса

Для определения возможности применения нефтяного кокса Ферганского нефтеперерабатывающего завода взамен металлургического кокса, были проведены исследования по сравнению свойств двух материалов.

Для этого были исследованы требования предъявляемые к качеству металлургического кокса. Загружаемый в вельц-печь кокс выполняет функции восстановителя и, частично, источника тепла. За счет теплоты сгорания природного газа и кокса в слое шихтовых материалов создаются высокие температуры способствующие нормальному ходу процессов восстановления в рабочем пространстве печи. Кроме того, кокс разрыхляет шихту, улучшая её газопроницаемость. Состав наиболее часто используемых при вельцевании цинковых кеков коксовых углей приведён в табл 4.1.

Таблица 4.1

Основные свойства коксовых углей часто используемых при вельцевании
цинковых кеков

№	Наименование показателей	Значение
1	Массовая доля углерода, %	85,5 – 89,5
2	Зольность, %	9,0 – 12,7
3	Массовая доля серы, %	0,45 – 2,0
4	Массовая доля общей влаги, %, не более	5,0
5	Массовая доля активных летучих веществ, %	До 1,5

Исследование минералогического состава кокса позволили установить, что 17,9 - 22,7 % серы кокса входит в состав сульфидов, 1,6-7,3 % в состав сульфатов, 71,3-76,7 % - в структуру собственно угольного вещества ("органической" серы).

Содержание остаточных летучих веществ в коксе зависит от температуры и продолжительности коксования. По стандартам, содержание летучих в коксе не должно превышать 1,5 %. Одной из наиболее важных характеристик кокса является также содержание в нем нелетучего углерода, составляющего обычно 83-88 % (в расчете на рабочее топливо).

К физико-химическим характеристикам кокса относятся его горючесть и реакционная способность. Горючесть кокса определяется скоростью взаимодействия его вещества с кислородом. Реакционная способность кокса определяется величиной константы скорости его взаимодействия с двуокисью углерода при 1100 °С.

По внешнему виду хороший кокс отличается столбчатой структурой, серебристым блеском поверхности куска. Хороший кокс не пачкает руки. По пористости (45-55 %) кокс занимает промежуточное положение между плотным каменным (1-10 %) и древесным (75-85 %) углями. Насыпная масса кокса близка к 450 кг/м³ .

По аналогичным показателям исследовался и нефтяной кокс Ферганского нефтеперерабатывающего завода. Основные свойства нефтяного кокса приведены в табл. 4.2

Таблица 4.2.

Основные свойства нефтяного кокса Ферганского нефтеперерабатывающего завода

№	Наименование показателей	Значение
1	Массовая доля углерода, %	85,5 – 90,0
2	Зольность, %, не более	0,39
3	Массовая доля серы, %, не более	0,45 – 2,0
4	Массовая доля общей влаги, %, не более	0,16
5	Массовая доля активных летучих веществ, %	8,3

Нефтяной кокс был исследован на содержание вредных составляющих, которые при вельцевании могут перейти в возгоны. Химическим анализом

было определено довольно низкое содержание вредных составляющих, %: 0,01 Cl; 0,0015 – 0,008 F; 0,74 – 1,24 S.

Крайне нежелательным компонентом в коксе, является зола. Повышенная зольность вызывает увеличение расхода топлива, а также снижает производительность вельц-печей. Как отмечено в работе [11], увеличение зольности кокса на 1% обуславливает повышение его расхода примерно на 2,5%. Исходя из сказанного и данных приведённых в табл. 4.1 и 4.2. можно сказать, что добавка в шихту вельцевания нефтяного кокса, взамен металлургического кокса, из-за низкой зольности (зольность нефтяного кокса не более 0,39%, металлургического кокса - 9,0 – 12,7%) предпочтительнее.

Нефтяной кокс подвергался испытанию на механическую прочность путём истирания. Результаты по истираемости нефтяного кокса близки к результатам истираемости стандартного кокса.

Истираемость нефтяного кокса зависит от выхода летучих, а также от химического состава и от способа получения. Истираемость определяли в барабане диаметром 200 мм, шириной 80 мм. По окружности барабана имеются щели шириной 4 мм. В барабан загружается навеска кокса с размерами кусков 50 – 100 мм. Барабан приводится во вращение электромотором, скорость вращения 22 об/мин. Истираемость характеризовалась процентом просыпавшегося через щели кокса после вращения барабана в течении 2 мин. Истиранию подвергались четыре навески нефтяного кокса за результат испытания принимали среднее арифметическое трёх наиболее близких определений. Результаты по определению истираемости кокса приведены в таблице 4.3.

Из проведённого сравнения химических, механических и физико-химических свойств стандартного и нефтяного кокса показали близость их свойств, что является хорошим основанием для рекомендации нефтяного кокса в качестве альтернативного топлива при замене им в шихте вельц-печи.

Результаты по определению истираемости нефтяного кокса

№ навески	Масса навески нефтяного кокса, кг	Истираемость, %
1	1,1	4,5
2	1,0	5,0
3	1,2	4,8
4	1,0	5,1

4.2. Исследование влияния нефтяного кокса на извлечение цинка в ВОЗГОНЫ

Исследования по влиянию нефтяного кокса на извлечение цинка в возгоны проводилось на лабораторной установке описание которой приведено в главе 2.2. и на рис. 2.2.

Для определения оптимального количества добавляемого в шихту вельцевания нефтяного кокса были приготовлены три навески с различным количеством нефтяного кокса в шихте:

- состав 1-ой навески, % масс: цинковый кек – 55,0; ферганский нефтяной кокс – 37,0; известняк – 8,0;

- состав 2-ой навески, % масс: цинковый кек – 50,0; ферганский нефтяной кокс – 40,0; известняк – 10,0;

- состав 3-ой навески, % масс: цинковый кек – 44,0; ферганский нефтяной кокс – 44,0; известняк – 12,0.

Результаты исследований по вельцеванию с добавкой в шихту ферганского кокса приведены в табл. 4.4.

Результаты вельцевания цинковых кеков при добавке в шихту ферганского
нефтяного кокса

Навеска	Содержание нефтяного кокса в шихте, в % от массы шихты	Содержание цинка в вельц- оксидах
1-я навеска	37,0	48,6
2-я навеска	40,0	59,6
3-я навеска	44,0	59,8

Как видно из полученных данных наибольшее содержание оксида цинка в вельц-окислах 59,8% наблюдается при расходе нефтяного кокса 44% от массы шихты. Однако в качестве оптимального состава шихты нами принята 2-я навеска (цинковый кек – 50,0; ферганский нефтяной кокс – 40,0; известняк – 10,0), так как в 3-ей навеске (цинковый кек – 44,0; ферганский нефтяной кокс – 44,0; известняк – 12,0) за счёт увеличения доли нефтяного кокса в шихте, снижается количество перерабатываемого кека.

При вельцевании цинковых кеков с добавкой нефтяного кокса при расходе восстановителя 40,0% от массы шихты выход вельц-оксида составил 33%, выход клинкера 55%. Среднее содержание цинка в вельц-окисле составило 59,6%, а в клинкере 1,24 % при исходном содержании цинка в кеке 22,0%. Извлечение цинка в вельц-окисел составило 89%.

Сопоставляя результаты вельцевания цинковых кеков при добавке в шихту ферганского нефтяного кокса с результатами вельцевания с металлургическим коксом (табл. 4.5.), можно сделать вывод о возможности полной или частичной замены металлургического кокса нефтяным коксом.

Таблица 4.5.

Сравнение показателей вельцевания цинковых кеков

№	Показатели	Вельцех АЦЗ АГМК	Вельцевание при добавке нефтяного кокса
1.	Выход оксидов от кеков, %	30,0-32,1	32,7- 33,0
2.	Выход клинкера от кеков, %	63,0-63,1	54,5-55,0
4.	Содержание цинка в окиси, %	56,0 – 56,5	59,0 – 59,8
5.	Содержание цинка в клинкере, %	1,2 – 1,78	1,24

4.3. Выводы по главе 4

По проведённому анализу и сравнению свойств металлургического и нефтяного кокса можно сделать следующие выводы:

- установлено, что загружаемый в вельц-печь кокс выполняет функции восстановителя и, частично, источника тепла;
- определено, что одной из наиболее важных характеристик металлургического и нефтяного кокса является содержание в нем углерода, составляющего обычно 83-90 %;
- установлено, что повышенная зольность кокса вызывает увеличение его расхода, а также снижает производительность вельц-печей, например увеличение зольности кокса на 1% обуславливает повышение его расхода примерно на 2,5%;
- определено, что зольность нефтяного кокса намного ниже зольности металлургического кокса и его применение в процессе вельцевания может улучшить показатели процесса в плане снижения расхода топлива;
- проведёнными исследованиями металлургического и нефтяного кокса, установлена близость их свойств, что может быть основой для замены металлургического кокса на нефтяной при вельцевании цинковых кеков.

- установлено, что оптимальное количество нефтяного кокса вводимого в шихту вельцевания составляет 40% от массы кека, при этом выход вельц-окиси составляет 33%, выход клинкера 55%, извлечение цинка в вельц-окисел 89%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что промпродуктом, представляющим наибольший интерес с позиции комплексности использования сырья, являются цинковые кеки, получающиеся после выщелачивания обожженного цинкового концентрата, выход которых составляет от 25 до 45 % от массы огарка.

2. Выявлено, что одним из наиболее перспективным способом переработки кеков, является методом вельцевания, в результате которого цинк переходит в возгоны.

3. Определено, что наряду с реакциями восстановления металлов, реакции взаимодействия углерода с кислородом и диоксидом углерода (CO_2) $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$, $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, являются основными процессами, протекающими в вельц-печах.

4. Выявлено, что основная масса сульфатов, карбонатов цинка, гидроксидов цинка в процессе вельцевания разлагается до оксида, который далее при нагревании материала восстанавливается до металла.

5. Определено, что одной из наиболее важных характеристик металлургического и нефтяного кокса является содержание в нем углерода, составляющего обычно 83-90 %.

6. Исследованиями определено, что высокая зольность используемого кокса приводит к его большому расходу и снижению показателей процесса вельцевания.

7. Установлено, что зольность нефтяного кокса (0,39 %) намного ниже зольности металлургического кокса (9, -12,7%) и его применение в процессе вельцевания может улучшить показатели процесса в плане снижения расхода топлива.

8. Проведённое сравнение химических, механических и физико-химических свойств металлургического и нефтяного кокса, а также результаты полученные при вельцевании цинковых кеков с добавкой в шихту нефтяного кокса, позволили сделать вывод о возможности полной или частичной замены

металлургического кокса нефтяным коксом Ферганского
нефтеперерабатывающего завода.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каримов И.А. Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса. – Т.: Узбекистан, 1997.- 315 с.
2. Санакулов К.С. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. – Т.: ФАН АН РУз, 2009. – 405 с.
3. Абдеев М.А., Колесников А.В., Ушаков Н.Н. ельцевание цинк-свинец содержащих материалов – М.: Metallurgy, 1985. – 120 с.
4. Снурников А.Г. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. М.: Metallurgy, 1998. – 272 с.
5. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. М.: Metallurgy, 1998. – 190 с.
6. Уткин Н.И. Цветная металлургия. Технология отрасли. - М.: Metallurgy, 2001. – 450 с.
7. Марченко Н.В. Металлургия тяжелых цветных металлов [Электронный ресурс] : электрон. учеб. Пособие / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск: ИПК СФУ, 2009.
8. Лакерник, М. М. Металлургия цинка и кадмия. – М. : Metallurgy, 1972. – 271 с.
9. Снурников, А. П. Гидрометаллургия цинка – М. : Metallurgy, 1999 – 384 с.
10. Теслицкая М.В., Константинов Т.В. Новое в переработке основных промотходов цинкэлектролитного производства за рубежом. - М.: Цветметинформация, 1994. – 110 с.
11. Вольдман Г.М. и др. Теория гидрометаллургических процессов – М. : Интернет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
12. Матвеев Ю. Н. Теория металлургического производства цветных металлов (теория и практика). – М. : Metallurgy, 1986. – 368 с.
13. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Metallurgy. 2001 г. – 504 с.

14. Юсупходжаев А.А. Термодинамика и кинетика металлургических процессов. Т. ТашГТУ. 2009. – 82 с.
15. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия. 2001 г. – 504 с.
16. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. -М.: Металлургия, 1982. – 478 с.
17. Гудима Н. В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. – М. : Металлургия, 1975. – 535 с.
18. Зайцев В. Я. Металлургия свинца и цинка. – М.: Металлургия, 1985. – 263 с.
19. Колесников А.В., Минкевич С.М. Физико-химические исследования в металлургии свинца и цинка: Науч. Тр./ВНИИцветмет. Усть-Каменогорск: ВНИИцветмет, 1990, №46, с 95-97.
20. Абдеев М.А. Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов. –М.: Металлургия, 1981. – 428 с.
21. Равич М.Б. Топливо и эффективность его использования. - М.: Наука, 1991. -358 с