



СИБИРСКИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

SIBERIAN  
FEDERAL  
UNIVERSITY

Электронный учебно-методический комплекс

# Металлургия тяжелых цветных металлов

Учебная программа дисциплины

- Учебное пособие
- Лабораторный практикум
- Практикум
- Методические указания по самостоятельной работе
- Банк тестовых заданий в системе UniTest



Красноярск  
ИПК СФУ  
2009

УДК 669.2/8(075)  
ББК 34.33я73  
М30

Электронный учебно-методический комплекс по дисциплине «Металлургия тяжелых цветных металлов» подготовлен в рамках реализации Программы развития федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ) на 2007–2010 гг.

Рецензенты:

Красноярский краевой фонд науки;  
Экспертная комиссия СФУ по подготовке учебно-методических комплексов дисциплин

**Марченко, Н. В.**

М30      **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. – (Металлургия тяжелых цветных металлов : УМКД № 1821/1003–2008 / рук. творч. коллектива Е. П. Вершинина). – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования : Intel Pentium (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц ; 512 Мб оперативной памяти ; 50 Мб свободного дискового пространства ; привод DVD ; операционная система Microsoft Windows XP SP 2 / Vista (32 бит) ; Adobe Reader 7.0 (или аналогичный продукт для чтения файлов формата pdf).**

ISBN 978-5-7638-1713-3 (комплекса)

ISBN 978-5-7638-1776-8 (учебного пособия)

Номер гос. регистрации в ФГУП НТЦ «Информрегистр» 0320902532 (комплекса)

Настоящее издание является частью электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Металлургия тяжелых цветных металлов», включающего учебную программу дисциплины, наглядное пособие «Металлургия тяжелых цветных металлов. Презентационные материалы», лабораторный практикум, практикум, методические указания по самостоятельной работе, контрольно-измерительные материалы «Металлургия тяжелых цветных металлов. Банк тестовых заданий».

В учебном пособии изложены физико-химические основы и технология производства тяжелых цветных металлов – свинца, цинка, меди и никеля из рудного сырья. Дана характеристика исходных материалов, методов подготовки сырья к металлургической переработке. Описано основное оборудование, приведены технико-экономические показатели переделов, формирующих технологические схемы производства цинка, свинца, никеля и меди. Обсуждены экологические аспекты производства, рассмотрены вопросы комплексного использования сырья, показаны перспективы развития свинцово-цинковой и медно-никелевой промышленности.

Предназначено для студентов направления подготовки бакалавров 150100.62 «Металлургия» укрупненной группы 150000 «Материаловедение, металлургия и машиностроение».

© Сибирский федеральный университет, 2009

Рекомендовано к изданию Инновационно-методическим управлением СФУ

Редактор И. Н. Байкина

Разработка и оформление электронного образовательного ресурса: Центр технологий электронного обучения Информационно-телекоммуникационного комплекса СФУ; лаборатория по разработке мультимедийных электронных образовательных ресурсов при КрЦНИТ

Содержимое ресурса охраняется законом об авторском праве. Несанкционированное копирование и использование данного продукта запрещается. Встречающиеся названия программного обеспечения, изделий, устройств или систем могут являться зарегистрированными товарными знаками тех или иных фирм.

Подп. к использованию 30.11.2009

Объем 6 Мб

Красноярск: СФУ, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	8
<b>1. СВОЙСТВА, СЫРЬЕВАЯ БАЗА, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ СВИНЦА И ЦИНКА</b> .....	9
1.1. Физические и химические свойства свинца и цинка.....	9
1.2. Области применения свинца и цинка .....	13
1.3. Сырье для производства свинца и цинка .....	15
1.4. Современные перспективы развития металлургии свинца и цинка .....	19
<b>2. МЕТАЛЛУРГИЯ СВИНЦА</b> .....	29
2.1. Разновидности плавков свинцового концентрата .....	30
2.2. Агломерирующий обжиг свинцовых концентратов .....	33
2.2.1. Химизм процесса агломерирующего обжига .....	34
2.2.2. Подготовка шихты к агломерирующему обжигу .....	39
2.2.3. Аппаратурное оформление агломерирующего обжига.....	42
2.3. Шахтная плавка свинцового агломерата .....	45
2.3.1. Химизм процесса шахтной восстановительной плавки.....	47
2.3.2. Продукты шахтной восстановительной плавки .....	49
2.3.3. Практика шахтной свинцовой плавки.....	51
2.4. Переработка промпродуктов плавильного передела .....	56
2.4.1. Переработка шлаков свинцовой плавки .....	56
2.4.2. Переработка медно-свинцового штейна .....	63
2.4.3. Переработка шпейзы .....	65
2.4.4. Переработка пылей свинцового производства.....	66
2.5. Реакционная плавка свинцовых концентратов .....	68
2.5.1. Горновая плавка свинцовых концентратов .....	69
2.5.2. Реакционная плавка в короткобарabanной печи .....	70
2.5.3. Реакционная плавка в электропечи .....	72
2.6. Автогенные процессы в металлургии свинца .....	74
2.6.1. Теоретические основы автогенных плавков .....	76
2.6.2. Способы осуществления автогенных плавков .....	78
2.6.3. Переработка свинцовых концентратов в агрегате КИВЦЭТ-ЦС .....	82
2.7. Рафинирование черного свинца .....	89
2.7.1. Технология пиromеталлургического рафинирования черного свинца.....	91

2.7.2. Технология электролитического рафинирования черного свинца	109
<b>3. МЕТАЛЛУРГИЯ ЦИНКА</b>	<b>113</b>
3.1. Обжиг цинковых концентратов перед выщелачиванием	114
3.1.1. Теоретические основы процесса обжига цинковых концентратов	115
3.1.2. Поведение компонентов цинкового концентрата при обжиге	119
3.1.3. Аппаратурное оформление процесса обжига цинковых концентратов	121
3.1.4. Основные показатели обжига цинковых концентратов	126
3.2. Выщелачивание цинкового огарка, гидролитическая и цементационная очистка раствора	129
3.2.1. Теоретические основы процесса выщелачивания цинкового огарка	130
3.2.2. Технологические схемы выщелачивания цинкового огарка	132
3.2.3. Теоретические основы процесса очистки раствора сульфата цинка от примесей	135
3.2.4. Оборудование процессов выщелачивания цинкового огарка и очистки растворов от примесей	143
3.3. Электролиз цинка	149
3.3.1. Теоретические основы электролитического выделения цинка из раствора	150
3.3.2. Показатели и режимы процесса электроосаждения цинка	154
3.3.3. Аппаратурное оформление процесса электролиза цинка	157
3.4. Пирометаллургия цинка	159
3.4.1. Обжиг цинковых концентратов перед дистилляцией	159
3.4.2. Дистилляция цинка	160
3.4.3. Рафинирование черного цинка	167
3.5. Переработка промпродуктов цинкового производства	171
3.5.1. Переработка цинковых кеков пирометаллургическим методом	172
3.5.2. Переработка цинковых кеков гидрометаллургическим методом	176
<b>4. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА СВИНЦА И ЦИНКА</b>	<b>181</b>
4.1. Газоочистные установки в металлургии свинца и цинка	182
4.1.1. Очистка газов свинцового производства	184
4.1.2. Очистка газов цинкового производства	187
4.2. Очистка сточных вод	190

<b>5. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ МЕДИ И НИКЕЛЯ.....</b>	<b>194</b>
5.1. Классификация рудного сырья .....	195
5.1.1. Сырье для получения меди .....	196
5.1.2. Сырье для производства никеля.....	199
5.1.3. Вторичное сырье .....	202
5.1.4. Топливо .....	203
5.1.5. Огнеупорные материалы.....	205
5.1.6. Флюсы .....	206
5.2. Принципы и методы получения меди и никеля .....	207
5.3. Подготовка медных и никелевых руд и концентратов к металлургической переработке .....	212
5.4. Основные продукты металлургического производства .....	217
5.4.1. Металлы .....	218
5.4.2. Штейны и шлаки медной и никелевой плавки.....	219
5.4.3. Газы и пыли.....	220
5.4.4. Физические и химические свойства меди и никеля.....	222
<b>6. ПЛАВКА МЕДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ НА ШТЕЙН .....</b>	<b>224</b>
6.1. Структура пирометаллургического процесса и влияние его отдельных стадий на производительность металлургических агрегатов .....	225
6.2. Отражательная плавка медных концентратов .....	228
6.2.1. Отражательная плавка сырых (необожженных) концентратов.....	230
6.2.2. Окислительный обжиг медных концентратов .....	234
6.2.3. Отражательная плавка обожженных концентратов.....	235
6.2.4. Конструкция отражательной печи.....	237
6.3. Электроплавка медных и медно-никелевых концентратов Особенности тепловой работы электропечи.....	239
6.3.1. Электроплавка медных концентратов .....	239
6.3.2. Электроплавка медно-никелевых концентратов.....	241
6.3.3. Особенности тепловой работы электропечи.....	243
6.4. Шахтная плавка сульфидного медного сырья.....	245
6.4.1. Устройство шахтной печи.....	245
6.4.2. Восстановительная шахтная плавка .....	248
6.4.3. Окислительная шахтная плавка .....	249
6.5. Автогенные процессы плавки сульфидных концентратов.....	255

6.6. Плавка во взвешенном состоянии в атмосфере подогретого дутья и технологического кислорода .....	260
6.6.1. Плавка во взвешенном состоянии на подогретом дутье .....	260
6.6.2. Плавка во взвешенном состоянии в атмосфере технологического кислорода.....	263
6.6.3. Новые направления в технологии взвешенной плавки.....	266
6.7. Кислородно-взвешенная циклонная электротермическая плавка – КИВЦЭТ-процесс .....	268
6.8. Плавка в жидкой ванне (плавка Ванюкова) .....	271
6.9. Восстановительно-сульфидирующая шахтная плавка окисленных никелевых руд.....	276
6.9.1. Сущность восстановительно-сульфидирующей плавки.....	277
6.9.2. Сжигание топлива в шахтной печи .....	277
6.9.3. Химизм процесса шахтной плавки.....	280
6.9.4. Особенности конструкции шахтной печи для плавки окисленных никелевых руд.....	284
6.9.5. Плавка окисленных никелевых руд на ферроникель .....	286
<b>7. КОНВЕРТИРОВАНИЕ МЕДНЫХ, НИКЕЛЕВЫХ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ШТЕЙНОВ .....</b>	<b>288</b>
7.1. Теоретические основы процесса конвертирования .....	288
7.1.1. Особенности состава медных штейнов .....	288
7.1.2. Химизм конвертирования.....	289
7.1.3. Термодинамика реакций конвертирования .....	292
7.1.4. Условия окисления и шлакообразования в конвертере .....	297
7.1.5. Поведение примесей при продувке штейна .....	299
7.1.6. Особенности конвертирования медно-цинковых штейнов.....	300
7.1.7. Продукты конвертирования медных штейнов .....	301
7.1.8. Конвертирование медно-никелевых штейнов.....	302
7.1.9. Конвертирование никелевых штейнов .....	305
7.2. Практика процесса конвертирования .....	309
7.2.1. Устройство и работа горизонтального конвертера .....	309
<b>8. ПЕРЕРАБОТКА НИКЕЛЕВЫХ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ФАЙНШТЕЙНОВ .....</b>	<b>316</b>
8.1. Способы разделения меди и никеля медно-никелевого файнштейна.....	316
8.1.1. Флотационное разделение меди и никеля .....	316
8.1.2. Карбонильный процесс .....	317

8.2. Обжиг никелевого флота и концентрата от флотационного разделения медно-никелевого флота	319
8.2.1. Теоретические основы процесса обжига никелевого флота	320
8.2.2. Практика процесса обжига в кипящем слое	322
8.2.3. Сульфатохлорирующий обжиг и обезмеживание флота	325
8.2.4. Переработка богатых никелевых концентратов на анодный никель	327
8.3. Восстановительная плавка закиси никеля	328
8.3.1. Химизм процесса электроплавки	329
8.3.2. Практика процесса электроплавки	331
<b>9. РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ</b>	<b>336</b>
9.1. Огневое рафинирование меди	336
9.1.1. Теоретические основы огневого рафинирования меди	337
9.1.2. Поведение примесей при огневом рафинировании меди	338
9.1.3. Восстановление и дегазация меди	340
9.1.4. Переработка шлаков огневого рафинирования	342
9.1.5. Оборудование для огневого рафинирования меди	343
9.2. Электролитическое рафинирование меди	348
9.2.1. Химизм электролиза и поведение примесей	349
9.2.2. Параметры и показатели электролиза меди	353
9.2.3. Аппаратурное оформление и практика процесса электролиза	355
9.2.4. Переработка электролита	369
9.2.5. Переработка электролитного шлама	370
9.3. Электролитическое рафинирование никеля	372
9.3.1. Теоретические основы электролиза никеля	372
9.3.2. Очистка никелевого электролита от примесей	375
<b>10. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ МЕДИ И НИКЕЛЯ</b>	<b>379</b>
10.1. Гидрометаллургические схемы переработки медного и никелевого сырья	381
10.1.1. Переработка медного сырья	382
10.1.2. Переработка никелевого сырья	385
10.2. Автоклавная технология переработки пирротинового концентрата	387
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>391</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b>	<b>392</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Металлургический комплекс, являясь базовой отраслью промышленности, вносит существенный вклад в экономику России. Доля металлургии в ВВП страны составляет около 5 %, в промышленном производстве – 17,3 %, в экспорте – 14,2 %, в налоговых платежах во все уровни бюджетов – 9 %.

Современные условия конкуренции требуют от предприятий металлургического комплекса внедрения передовых технологий производства, современного оборудования и систем управления. Это позволяет продукции, выпускаемой на предприятиях, соответствовать самым строгим мировым стандартам.

Наиболее массовыми металлами являются свинец, цинк, медь, никель, олово. Они относятся к тяжелым цветным металлам с плотностью от 7 до 11 г/см<sup>3</sup>. Мировое производство их составило в 2007 г., млн т/год: свинца – 8,94; цинка – 11,6; меди – 15,9; никеля – 1,45.

По данным зарубежной статистики, балансовые запасы цветных металлов составляют, млн т: меди – 481,35; свинца – 126,6; цинка – 350,0; кадмия – 0,9; олова – 7,5; сурьмы – 1,6; никеля – 59,0; кобальта – 2,9; висмута – 0,184.

Обеспеченность запасами цветных металлов характеризуется следующими цифрами: свинцом – на 42 года, цинком – на 40 лет, оловом – на 28 лет, медью – на 72 года.

Дальнейшее пополнение сырьевой базы для цветной металлургии возможно как путем выявления и освоения новых источников сырья, так и путем снижения кондиции на добываемые полезные ископаемые.

В предлагаемом учебном пособии приведены обзор современной сырьевой базы полиметаллических руд, содержащих тяжелые цветные металлы, их физические и химические свойства, основные отрасли промышленности в которых нашли применение металлы, обладающие указанными свойствами.

Пособие содержит подробное описание принципов и методов переработки различных типов свинцово-цинкового и медно-никелевого сырья, современные перспективы развития и экологические аспекты металлургии тяжелых цветных металлов.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений направления подготовки 150100 «Металлургия» по профилю «Металлургия цветных металлов» курса «Металлургия тяжелых цветных металлов».



# 1. СВОЙСТВА, СЫРЬЕВАЯ БАЗА, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ СВИНЦА И ЦИНКА

Металлы получают в основном из руд, добываемых из недр земли.

Литосфера состоит из разных горных пород, представленных минералами, возникшими в результате природных химических процессов.

Руды – горные породы, которые при современном уровне техники выгодно перерабатывать для получения минералов.

## 1.1. Физические и химические свойства свинца и цинка

**Свинец** – элемент четвертой группы периодической таблицы Д.И. Менделеева, металл серовато-белого цвета, атомный номер 82, атомная масса 207,19, валентность 2 или 4. Температура плавления свинца 327,4 °С, температура кипения 1 745 °С.

Плотность твёрдого свинца 11,336 г/см<sup>3</sup>, с повышением температуры после переходы металла в жидкое состояние его плотность линейно снижается (в интервале от 328–750 °С с 10,68 до 10,19 г/см<sup>3</sup>).

Механические свойства невысокие: твёрдость по Бринеллю всего 28–42 МПа, металл – мягок, пластичен, легко прокатывается в тончайшую фольгу.

Удельная теплоёмкость свинца при 18° равна 0,12 кДж/кг·К, а жидкого металла – 0,142 кДж/кг·К. Metallургам большей частью приходится иметь дело с жидким металлом. При переходе в жидкое состояние теплота плавления свинца составляет 5,1 кДж/моль, теплота испарения свинца (при температуре кипения) 175–177 кДж/моль.

В жидком состоянии свинец жидкотекуч, вязкость его в интервале температур 340–550 °С изменяется от 1,89 до 1,23 мПа·с. Поверхность натяжения в интервале 328–1 000 °С изменяется от 4,44 до 3,97 кН/м.

Свинец образует сплавы и твёрдые растворы с целым рядом металлов: оловом, цинком, кадмием, медью, висмутом, сурьмой, кальцием, ртутью, золотом, серебром и другими. Особенностью этого металла является то, что он практически не растворяет железо. Это позволяет вести металлургические операции даже при высоких температурах в аппаратуре, изготовленной из стали и чугуна.

Свинец, по сравнению с другими металлами, имеет наиболее высокий массовый коэффициент поглощения рентгеновских лучей.

В химическом отношении свинец достаточно инертен. Во влажном воздухе он медленно окисляется с образованием плотной плёнки из PbO или основных углекислых и сернокислых солей, предохраняющей его от даль-

нейшего окисления. В свинце почти не растворяются такие газы, как  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  и  $CO_2$ .

Нормальный электродный потенциал свинца в водных растворах ( $\varphi^0 = -0,126$  В), как правило, меньше, чем перенапряжение водорода на свинце. При комнатной температуре свинец практически не реагирует с разбавленными растворами серной и соляной кислот, но хорошо растворяется в азотной. Устойчивость свинца в серной и соляной кислотах объясняется образованием на его поверхности труднорастворимых в воде сульфатов и хлоридов свинца.

Свинец устойчив по отношению к водному раствору аммиака, хлору, щелочам и органическим маслам.

При повышении температуры свинец с кислородом воздуха образует ряд химических соединений:  $Pb_2O$ ,  $PbO$ ,  $Pb_2O_3$  и  $Pb_3O_4$ . Последнее соединение широко используется для изготовления красок. Все кислородные соединения свинца (кроме  $PbO$ ) нестойкие и распадаются на  $PbO$  и  $O_2$ .

Из всех оксидов свинца наибольшее значение для металлургии имеет глет ( $PbO$ ). Он образуется по реакции



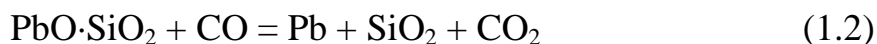
Плотность глета составляет  $9,35 \text{ г/см}^3$ . Температура плавления  $886 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипения  $1\ 472 \text{ }^\circ\text{C}$ . Глет растворяется в соляной, азотной, плавиковой кислотах и в растворах щелочи.

При нагревании выше  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  глет восстанавливается водородом и оксидом углерода  $CO$  до металлического свинца. Это свойство глета положено в основу восстановительной свинцовой плавки.

При высоких температурах глет легко взаимодействует с оксидами других элементов с образованием силикатов ( $xPbO \cdot ySiO_2$ ), ферритов ( $xPbO \cdot yFe_2O_3$ ), плюмбитов ( $xMeO \cdot yPbO$ , где  $Me - Ca, Mg$  и другие). Это свойство глета используется при агломерирующем обжиге свинцовых концентратов.

В плавильных агрегатах глет активно взаимодействует с кладкой печей, разрушая ее.

Из расплава сложных соединений свинца (силикатов, ферритов, плюмбитов) свинец можно восстановить до металлического состояния оксидом углерода и коксом. Особенно интенсивно этот процесс протекает при температуре выше  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ :

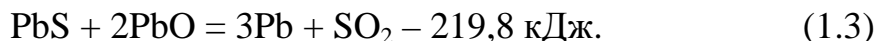


Глет – сильный окислитель и легко окисляет в расплаве  $Fe, Cu, Zn, Bi, As, Sb, S$  и другие элементы. Это свойство глета используется при очистке (рафинировании) свинца от примесей.

Сульфид свинца PbS встречается в природе в виде минерала галенита. Плотность его составляет 7,23–7,59 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления равна 1 114 °С, кипения – 1 281 °С.

При нагревании на воздухе окисляется с образованием PbO и PbSO<sub>4</sub>. Окисление начинается при температуре более 100 °С и интенсивно протекает при 400–500 °С.

При нагревании смеси сульфида свинца и глета может протекать реакция



Это свойство сульфида положено в основу реакционной плавки свинцовых концентратов.

С металлами, обладающими большим сродством к сере (Mn, Cu, Fe, Sn, Zn) галенит взаимодействует, сульфидируя их:



На этом свойстве сульфида свинца основан процесс осадительной плавки, осуществляемой при температуре выше 1 000 °С.

Высокая летучесть свинца и его соединений уже при сравнительно низких температурах приводит к потерям его в металлургическом производстве и обуславливает необходимость организации на свинцовых заводах совершенной системы пылеулавливания, заставляет принимать дополнительные меры по технике безопасности при организации свинцового производства или при работе с этим металлом в других отраслях промышленности.

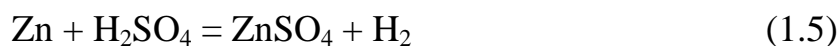
**Цинк** – элемент второй группы периодической таблицы Д.И. Менделеева, металл синевато-белого цвета, атомный номер 30, атомная масса 65,38, валентность 2. Плотность твердого цинка составляет 7,14 г/см<sup>3</sup>, жидкого 6,7 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления равна 419,4 °С, кипения – 906 °С.

Холодный цинк хрупкий и не прокатывается. При 100–150 °С цинк становится ковким и пластичным, из него можно прокатать листы, толщина которых составляет сотые доли миллиметра. При нагреве свыше 250 °С цинк становится настолько хрупким, что легко может быть превращен в пыль. При 500 °С цинк горит зеленовато-синим пламенем, образуя белый порошок оксида цинка ZnO. При этом цинк способен окисляться кислородом воздуха, парами воды и углекислым газом.

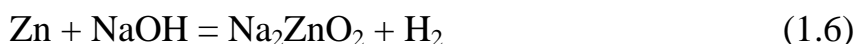
Энтальпия плавления цинка составляет 6,18 кДж/моль, энтальпия парообразования 122,0 кДж/моль. Цинк – сильно летучий металл.

Сухой воздух при отсутствии углекислоты не оказывает влияния на цинк при комнатной температуре. Влажный воздух окисляет металл с образованием на его поверхности тончайшей пленки сероватого цвета, имеющей состав ZnCO<sub>3</sub>·3Zn(OH)<sub>2</sub>. Эта пленка обладает большой плотностью и препятствует дальнейшему развитию окислительного процесса внутри металла.

Стандартный электродный потенциал цинка (–0,763 В). Разбавленные кислоты растворяют цинк с выделением водорода:



Щелочи растворяют цинк с образованием цинкатов:



Цинк – самый электроотрицательный металл из тяжелых цветных металлов и вытесняет их из раствора по реакции



где Me – Cu, Ni, Co, Pb, Sn. Это свойство цинка заложено в основу цементационной очистки цинковых растворов от примесей перед электролизом.

Из химических соединений цинка для металлургии наибольшее значение имеют сульфид цинка, оксид цинка (как свободный, так и связанный в силикатах и ферритах) и сульфат цинка.

Сульфид цинка встречается в природе в виде минерала ZnS – сфалерита, реже в виде вюртцита. Обе модификации сульфида цинка при нормальном давлении не плавятся, возгоняясь при температуре 1 200–1 300 °С.

Сфалерит восстанавливается металлическим железом. Процесс начинается при 1 167 °С и полностью проходит при 1 250 °С:



В восстановительной атмосфере в присутствии CaO идет реакция



Таким образом, наличие в шихте поступающей на дистилляцию металлического железа или CaO способствует повышению извлечения цинка за счет извлечения его из сульфида, оставшегося без изменения при окислительном обжиге цинкового концентрата.

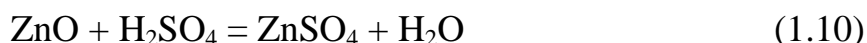
Сульфид цинка не растворяют слабые и холодные растворы серной и соляной кислот, разлагают его азотная кислота и горячие концентрированные растворы кислот.

Сульфид цинка может образовывать сплавы с сульфидами других металлов – Cu<sub>2</sub>S, FeS, PbS. Это обуславливает переход некоторого количества цинка в штейн в процессе металлургических плавок с образованием штейна.

На воздухе при температуре более 750 °С сульфид цинка окисляется с образованием сульфата или оксида (в зависимости от температуры).

Оксид цинка (ZnO) имеет плотность 5,65 г/см<sup>3</sup>. Он не претерпевает фазовых превращений при нагревании. При температуре 1 000 °С наблюдается его испарение. При 1 300–1 400 °С ZnO испаряется полностью.

Хорошо растворяется в разбавленных растворах серной кислоты с переходом цинка в раствор по реакции



Цинк может быть восстановлен до металла водородом, углеродом (коксом) и оксидом углерода CO по реакции



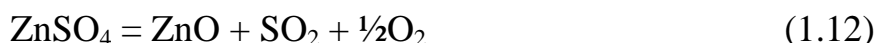
которая протекает слева направо при высоких температурах и значительной концентрации CO.

Оксид цинка образует с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ферриты –  $x\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Интенсивное образование ферритов цинка происходит при температуре выше  $650^\circ\text{C}$ ; ферриты, более богатые оксидом цинка, образуются при температуре свыше  $1000^\circ\text{C}$ .

Ферриты цинка можно восстановить до металлического цинка углеродом, оксидом углерода (CO), водородом и углеводородами. Реакция восстановления ферритов протекает медленнее, чем оксида цинка.

С кремнекислотой оксид цинка образует силикаты  $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ , плавящиеся при высокой температуре, с глиноземом – неплавкую цинковую шпинель ( $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), из которой цинк при обычном проведении пирометаллургического процесса не восстанавливается. Цинковая шпинель не разлагается также слабыми и холодными растворами серной кислоты.

Сульфат цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ) имеет плотность  $3,74 \text{ г/см}^3$ , температуру плавления –  $740^\circ\text{C}$ . Он хорошо растворяется в воде, при нагревании (более  $750^\circ\text{C}$ ) диссоциирует:



а в восстановительной атмосфере восстанавливается до сульфида:



Смитсонит ( $\text{ZnCO}_3$ ) при температуре  $140^\circ\text{C}$  начинает диссоциировать с выделением  $\text{CO}_2$ . При  $300^\circ\text{C}$  выделение углекислого газа заканчивается в течение часа. Диссоциирует при нагревании выше  $700^\circ\text{C}$  и сульфат цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ).

## 1.2. Области применения свинца и цинка

Области потребления свинца и цинка определяются особенностями этих металлов по их физико-химическим и механическим свойствам.

Главный потребитель свинца аккумуляторная промышленность. Для этой цели тратится 30–45 % производимого свинца. Значительное количество свинца (15–20 %) идет на нужды электротехнической промышленности для изготовления кабелей и покрытий к ним. Важная область применения свинца –

производство тетраэтилсвинца (6–22 %), который добавляют в бензин для улучшения его качества. Хорошие антикоррозионные свойства свинца позволяют использовать его в химической и металлургической промышленности.

В виде сплавов с другими металлами потребляются от 5 до 15 % свинца. Широкое распространение получили сплавы свинца с оловом, кальцием, цинком, содержащие в различных пропорциях сурьму, медь, мышьяк, кадмий – бронзы, баббиты, латуни, припои. Эти сплавы применяют в машиностроении и электротехнике. Свинец входит в состав типографского сплава.

Развитие атомной энергетики поставило вопрос о защите от гамма-излучения. Свинец лучше других материалов способен поглощать гамма-лучи и поэтому как защитное средство очень широко используется в этой области.

Из оксидов свинца наиболее широко используется сурик ( $Pb_3O_4$  – в лакокрасочной промышленности. Из новых перспективных областей применения этого металла следует отметить электронику и энергетику, где намечается в широких масштабах использовать ферриты и другие соединения на основе свинца. Разрабатываются методы использования органических соединений свинца в качестве антифрикционных добавок в минеральные смазочные масла.

Мировое потребление цинка по основным областям применения в среднем распределяется следующим образом, (% от общего потребления): оцинкование стали – 36, производство латуни и бронзы – 26, фасонное литье под давлением – 26, цинковый прокат – 3, химические товары (в том числе цинковые белила) – 6,5.

Цинк также используется для производства ряда медикаментов. В виде цинковой пыли его применяют как реагент в производстве свинца, благородных и других цветных металлов. Окись цинка широко используется при производстве резины и ее обработки. Сульфид цинка, вспыхивающий под воздействием  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей, позволяет использовать его для обнаружения всех трех типов радиации. Краска, приготовленная из сульфида цинка, оказалась наилучшей для покрытия космических кораблей, так как она отличается низким отношением поглощения солнечной энергии к инфракрасному излучению и обладает наилучшими отражательными свойствами. Цинковые соединения широко используются в качестве источников энергии в космических кораблях – в Zn-Ag-окисных батареях. Мощность этих батарей в 5–6 раз больше, чем мощность лучших батарей других типов.

В настоящее время мировое производство рафинированного свинца достигло 11 млн т, а цинка – 12 млн т. Стремительный прогресс во всех сферах материального производства требует увеличения производства цветных металлов, в том числе свинца и цинка.

Основными производителями свинца за рубежом являются: Китай (35–37 % от мировой добычи), США (10–12 %), Перу (9–10 %), Канада (3–4 %), Швеция (3–4 %), Австралия (16–18 %), Мексика (2–3 %). В этих странах сосредоточено 70–80 % мирового производства свинца.

Основные потребители свинца – США (29–31 %), Великобритания (8,5–9,5 %), Германия (8–9 %), Япония (около 8 %), Франция (6–7 %), Италия (5,5–6,5 %), Испания (3,5–4 %). Эти страны потребляют около 75 % производимого за рубежом свинца.

Разведанные и подтвержденные запасы цинка в мире составляют более 350 млн т. Месторождения цинка имеются в 70 странах мира, обеспеченность запасами с учетом роста потребности в нем составляет более 40 лет. Крупнейшие запасы цинковых руд находятся в России, Австралии, Казахстане, Канаде и Китае.

Крупнейшими производителями цинка являются: Китай, Канада, Австралия. Эти же страны – основные экспортеры цинка. Крупнейшие импортеры цинка – США, Тайвань, Германия

Крупнейшими потребителями цинка являются (млн т в год): Китай (1,3–1,4); США (1,1–1,3); Япония (0,7–0,8); Германия (0,4); Великобритания (0,3); Франция (0,2–0,24); Бельгия, Канада, Италия, Австралия, Индия – по 0,1–0,17.

### 1.3. Сырье для производства свинца и цинка

Основным сырьевым источником металлов является земная кора, где их содержание характеризуется следующими величинами, % по массе: 7,45 Al; 4,42 Fe; 2,4 Na; 2,35 K; 2,35 Mg; 0,6 Ti; 0,1 Mn; 0,02 Zn; 0,02 Ni; 0,01 Cu;  $8 \cdot 10^{-3}$  Sn;  $2 \cdot 10^{-3}$  Co;  $1,6 \cdot 10^{-3}$  Pb;  $5 \cdot 10^{-4}$  Cd;  $5 \cdot 10^{-4}$  As;  $5 \cdot 10^{-4}$  Sb;  $5 \cdot 10^{-5}$  Ag;  $5 \cdot 10^{-7}$  Au.

Из приведенных данных видно, что запасы цинка и свинца в земной коре значительны. Более распространенные железо и легкие металлы в месторождениях свинца и цинка составляют пустую породу.

Основным сырьем для производства свинца и цинка являются полиметаллические руды, содержащие, кроме свинца и цинка, ряд металлов-спутников: медь, благородные металлы, редкие и рассеянные элементы, минералы железа, алюминия, кремния, кальция, магния и др.

В зависимости от преобладания тех или иных металлов, руды называют свинцово-цинковыми; медно-цинковыми и медно-свинцово-цинковыми. Свинцово-медные руды встречаются редко.

В настоящее время промышленное значение имеют в основном сульфидные полиметаллические руды, месторождения которых залегают в карбонатных и силикатных породах.

В полиметаллических свинецсодержащих рудах содержание отдельных компонентов характеризуется следующими цифрами, %: 0,3–4 Pb; 0,5–12,8 Zn; 0,2–2,9 Cu; 8–25 Fe; 0,002–0,01 Ni; 0,004–0,05 Cd; 0,002–0,01 Co; 0,001–0,015 Bi; 0,004–0,05 Sb; 7–30 S; 0,005–0,01 As; 0,0001–0,001 Jn; 0,0003–0,001 Jr; 0,001–0,005 Se; 0,0001–0,002 Ti; 0,0001–0,002 Te; 0,2–0,3 г/т Au; 5–100 г/т Ag.

Основными минералами в сульфидных рудах являются: галенит ( $PbS$ ), сфалерит и реже вюртцит ( $ZnS$ ), марматит ( $nZnS \cdot mFeS$ ), халькопирит ( $CuFeS_2$ ), халькозин ( $Cu_2S$ ), пирит ( $FeS_2$ ), пирротины ( $Fe_nS_{n+1}$ ), арсенопирит ( $FeAsS$ ), аргентит ( $AgS$ ).

В окисленных рудах свинец содержится в основном в виде церуссита ( $PbCO_3$ ) и англезита ( $PbSO_4$ ), цинк в виде цинкита ( $ZnO$ ), смитсонита ( $ZnCO_3$ ), виллемита ( $2ZnO \cdot SiO_2$ ) и каламина ( $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ) и других. В форме карбонатов в них может быть также медь, железо, кадмий. Серебро в таких рудах содержится большей частью в виде хлорида ( $AgCl$ ).

Металлы-спутники свинца и цинка находятся в полиметаллических рудах в разных формах:

- кадмий часто присутствует в рудах в виде минерала гренокита ( $CdS$ ), но во многих случаях кадмий находится в руде в виде тончайшей механической или изоморфной примеси в сфалерите и других минералах цинка;

- сурьма содержится в полиметаллических рудах в форме комплексных сульфоантимонатов свинца и серебра, а также в виде изоморфной примеси в галените;

- висмут в виде собственных минералов в рудах встречается редко, обычно он находится в руде в виде включений в основных сульфидных минералах или в виде изоморфной примеси в галените;

- индий нередко обнаруживается в полиметаллических рудах в виде примеси в сфалерите и вюртците;

- теллур находится в рудах в виде примеси в основных сульфидных минералах. В некоторых сульфидных рудах встречаются теллуриды свинца, висмута, серебра и золота. Обычно теллуриды ассоциированы с галенитом;

- таллий присутствует в рудах в виде примеси в основных сульфидных минералах. Повышенное содержание таллия имеют пирит и галенит;

- олово содержится в сульфидных рудах в виде кассетирита ( $SnO_2$ );

- селен встречается в полиметаллических рудах в виде изоморфной примеси в сере сульфидных минералов, он большей частью ассоциирован с галенитом и халькопиритом;

- золото всегда присутствует в свинецсодержащих рудах обычно в самородном виде;

- серебро содержится в полиметаллических рудах в виде собственных минералов аргентита ( $Ag_2S$ ) и хлорида ( $AgCl$ );

- германий присутствует во всех рудах, в основном он связан с компонентами пустой породы;

- мышьяк в рудах входит в состав комплексных сульфоарсенатов свинца и серебра и содержится в форме арсенопирита;

- пустая порода руд представлена пиритом ( $FeS_2$ ), сидеритом ( $FeCO_3$ ), кварцем ( $SiO_2$ ), известняком ( $CaCO_3$ ), доломитом ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ) и другими минералами.

Общие геологические запасы полиметаллических руд в недрах земли подразделяются на балансовые и забалансовые. К балансовым относится та часть учтенных запасов руд, которые при данных экономических условиях



могут быть освоены, т.е. такие руды, которые по мощности и условиям залегания месторождения удовлетворяют современным горно-техническим требованиям, а по содержанию металлов соответствуют промышленным требованиям.

К забалансовым запасам относятся запасы руд прежде всего с низким содержанием в них ценных металлов, а также незначительных размеров и малой мощности рудного тела, тяжелых условий разработки месторождений.

Количество балансовых запасов в значительной мере зависит от кондиций, т.е. совокупности требований, которым должна удовлетворять промышленная руда и прежде всего от промышленного минимума содержания металлов в руде.

Под промышленным минимумом подразумевается самое низкое содержание металлов в руде, которое позволяет рентабельно использовать ее для извлечения металлов. Промышленный минимум является категорией, которая меняется с прогрессом техники и с расширением комплексности использования сырья.

Определение промышленного минимума проводится из расчета стоимости всех ценных компонентов, получаемых из тонны руды при современной технике и технологии, и учета затрат на добычу, обогащение и металлургический передел. При этом стоимость извлекаемых ценных компонентов должна быть несколько выше суммы затрат на их получение.

Промышленный минимум, как правило, корректируется с учетом геологических особенностей месторождений руд, содержания в них редких и рассеянных элементов, обогатимости руд, особенностей металлургической переработки и др.

Понижение промышленного минимума для основного металла в руде позволяет перевести значительное количество забалансовых руд в число балансовых, т.е. значительно расширить запасы сырья.

По данным зарубежной статистики, балансовые запасы цветных металлов составляют, млн т: меди – 481,35; свинца – 126,6; цинка – 350,0; кадмия – 0,9; олова 7,5; сурьмы – 1,6; никеля – 59,0; кобальта – 2,9; висмута – 0,184.

Обеспеченность запасами цветных металлов характеризуется следующими цифрами: свинцом на 42 г., цинком – 40 лет, оловом – 28 лет, медью – 72 г.

Дальнейшее пополнение сырьевой базы для цветной металлургии, в том числе и для свинцово-цинкового производства, возможно как путем выявления и освоения новых источников сырья, так и путем снижения кондиции на добываемые полезные ископаемые.

В начале прошлого века промышленными считались свинецсодержащие руды с содержанием свинца 3–5 %, сейчас перерабатываются руды с содержанием свинца 0,3–0,7 %. Цинковые руды перерабатывали с содержанием цинка до 5 %, в настоящее время уже кондиционными считаются руды с содержанием цинка 0,5–1,0 %. В будущем следует ожидать дальнейшего снижения промышленного содержания металлов в сырье.

Для производства необходимых народному хозяйству цветных металлов из бедного сырья ежегодно приходится добывать сырья свыше 2 млрд т

горной массы, расходовать около 100 млрд кВт электроэнергии, 6 млрд м<sup>3</sup> природного газа, около 2 млрд м<sup>3</sup> кислорода, 20 млн т условного топлива, 3 млрд м<sup>3</sup> воды и миллионы тонн различных материалов.

Металлургическое производство в настоящее время развивается в условиях не только ухудшения качества перерабатываемого сырья, но и ужесточения требований к охране окружающей среды, необходимости экономии энергоресурсов и водных ресурсов.

Глобальный кризис, связанный с истощением сырьевых ресурсов, в том числе для цветной металлургии, можно предотвратить путем разработки и использования высокоразвитой техники для разведки и добычи полезных ископаемых не только из поверхностных слоев земной коры, но и из более глубоких, за счет использования мирового океана, путем разработки новых технологических процессов и оборудования для переработки полезных ископаемых и, что особенно важно, путем перевода промышленного производства на так называемые «замкнутые», «безотвальные» технологические схемы.

В связи с тем, что содержание свинца и цинка в полиметаллических рудах невелико, их подвергают обогащению методами селективной и коллективно-селективной флотации с выделением свинцового, цинкового, медного, коллективного свинцово-цинкового и иногда пиритного концентратов.

При обогащении полиметаллических руд распределение редких элементов по продуктам флотации характеризуется данными, приведенными ниже (табл. 1.1).

В свинцовых концентратах содержание свинца колеблется в пределах 33–78 %, а также содержится, %: 2,5–21 Zn, 0,2–3,7 Cu, 2–16 Fe, 15–28 S, 300–3 500 г/т Ag, 2–150 г/т Au. Концентрация сурьмы, мышьяка, олова и висмута колеблется от 0,0001–0,001 % каждого.

Таблица 1.1

Распределение редких элементов по продуктам флотации полиметаллических руд

Металлы	Переход в концентрат, %				
	Свинцовый	Цинковый	Медный	Пиритный	Хвосты
Кадмий	До 12	40–75	–	–	6–50
Индий	2–6	До 66	–	–	4–40
Таллий	20–90	До 5	–	До 12	–
Теллур	До 32	До 5	До 10	До 15	30–70
Селен	До 25	–	До 20	До 20	30–80
Германий	До 20	3–5	–	–	70–80
Галлий	1,5–2,0	3–5	–	–	90–98

Содержание технологически важных компонентов в цинковых концентратах обычно находится в следующих пределах, %: 40–60 Zn; 0,2–3,5 Pb; 0,2–2,5 Cu; 2,5–13 Fe; 0,1–0,5 Cd; 0,001–0,015 Co; 0,01–0,07 Sb; 30–35 S; 0,03–0,3 As; 0,001–0,07 Jn; 0,0003–0,0005 Jr; 0,002–0,009 Se; 0,0004–0,002 Tl; 0,0007–0,002 Te.

Качество сырья играет важную роль при металлургической переработке. Чем богаче концентраты основным металлом и чем меньше в них примесей, тем выше извлечение свинца и цинка в процессе металлургической переработки.

Общее извлечение свинца и цинка из полиметаллических руд до металлов колеблется от 75 до 85 %. Из общего количества потерь до 40 % приходится на долю горных выработок, примерно такое же количество – на обогащение руд и около 20 % – на металлургическую переработку концентратов.

Кроме переработки первичного сырья – полиметаллических руд, большое значение в настоящее время имеет вторичное сырье – амортизационный лом и различные отходы, получаемые при переработке металлов механическими способами и в металлургических процессах. Роль и значение вторичного сырья постоянно возрастает. В настоящее время 25–40 % алюминия, меди, свинца, олова получают из вторичного сырья.

Вторичное сырье для получения свинца и его сплавов включает лом и отходы прокатного свинца, кальциевого и свинцово-оловянного баббита, кабельного свинца, свинцовых аккумуляторов, деталей из сурьмянистого свинца.

По химическому и вещественному составу вторичное сырье значительно отличается от первичного свинцового сырья (концентратов) и во избежание загрязнения свинца примесями совместная переработка вторичного и первичного сырья нежелательна. Вторичное сырье используется в основном для получения сплавов на свинцовой основе.

Вторичным сырьем для получения цинка служат цинковый лом и отходы, образующиеся на предприятиях черной и цветной металлургии, автомобильной и электротехнической промышленности.

## 1.4. Современные перспективы развития металлургии свинца и 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 свинцово-цинкового сырья. Решения проблемы комплексного использования сырья в свинцовом и цинковом производствах 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 свинцовых и цинковых концентратов колеблется от 70 до 93 %. Повышение степени комплексности использования сырья приводит к значительному расширению сырьевых ресурсов страны для свинцового и цинкового производства, вследствие возможности использова-

ния руд, бедных по основному металлу, понижает себестоимость продукции, содействует повышению производительности труда, повышает рентабельность работы предприятий, дает возможность значительно сократить вредные отходы производства.

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 свинцовом концентрате характеризуется следующими цифрами, %: 54,33 Pb; 25,5 (Ag + Au); 8,5 Zn; 4,5 Cu; 3,35 S; 1,3 Bi; 0,56 Cd; 1,4 Sb; 0,16 – редкие металлы.

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 свинцовом концентрате стоимость свинца составляет всего 55 %. Второе место по стоимости занимают благородные металлы, за ними идут цинк, медь, сера, висмут и редкие металлы.

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 свинцово-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. Без производства редких металлов немислим прогресс в вышеуказанных областях техники.

В процессе переработки рудного сырья некоторые металлы-спутники свинца и 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 свинцово-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 свинцу и цинку компонентов сырья являются изучение поведения и распределения их в основном металлургическом производстве и организация комплексной переработки продуктов их концентрации.

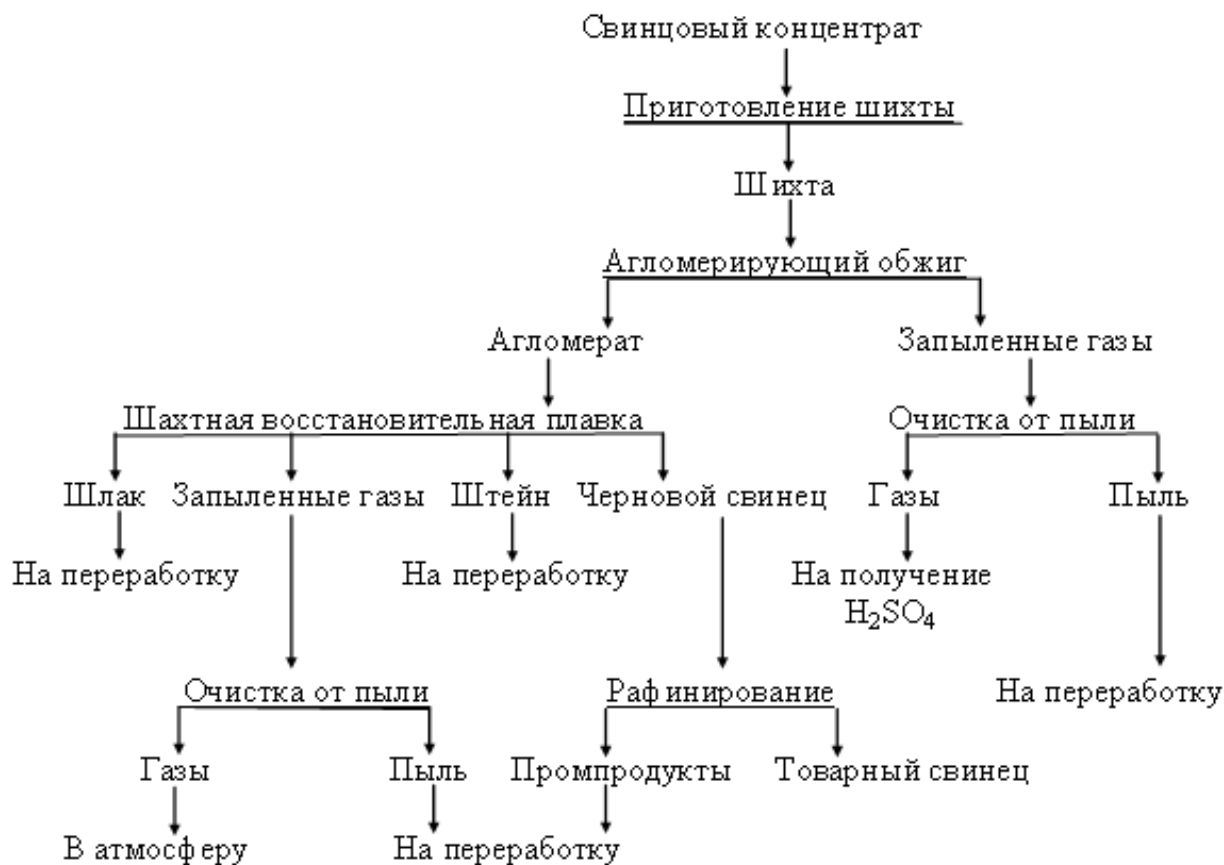


Рис. 1.1. Технологическая схема переработки свинцовых концентратов методом шахтной восстановительной плавки

В настоящее время для переработки свинецсодержащего сырья на большинстве металлургических заводов применяется схема по методу агломерация – шахтная восстановительная плавка – рафинирование черного свинца – переработка полупродуктов (рис. 1.1).

Широкое распространение этой схемы определяется относительной простотой аппаратного оформления, возможностью использования ее для переработки как бедных, так и богатых концентратов и высокой комплексностью использования сырья. При рациональной организации переработки промпродуктов, помимо свинца, удастся извлечь цинк, серу, медь, зо-

лото, серебро, висмут, мышьяк, сурьму, олово, ряд редких и рассеянных элементов.

В настоящее время во всем мире интенсивно ведутся работы по созданию новых технологических процессов, использующих принцип реакционной плавки, с учетом последних достижений металлургического и теплотехнического машиностроения. При этом в новых автогенных процессах используется тепло от сгорания сульфидов, отпадает необходимость в расходовании большого количества флюсов, становится возможной практически полная утилизация серы из печных газов, резко снижаются капитальные и эксплуатационные затраты, габариты основного оборудования небольшие, затраты на внутренний транспорт низкие, улучшены в связи с незначительным выбросом вредных газов условия труда, возможна автоматизация процесса.

У нас в стране разработан и является перспективным для переработки свинцовых концентратов процесс КИВЦЭТ-ЦС. Процесс КИВЦЭТ-ЦС включает следующие последовательно проводимые операции: обжиг-плавку исходного сырья в атмосфере технического кислорода, углетермическое восстановление металлов из шлаковой фазы в электротермической камере установки, окисление и конденсацию возгонов электротермической камеры, очистку технологических газов обжигово-плавильной камеры. Кроме КИВЦЭТ-ЦС-процесса, существуют еще ряд автогенных процессов.

В производстве цинка для переработки концентратов в мировой практике в настоящее время используют пирометаллургический и гидрометаллургический способы ([рис. 1.2](#), [рис. 1.3](#)).

Изучение поведения редких элементов и других спутников свинца и цинка при переработке концентратов по вышеуказанным схемам ([рис. 1.1](#), [рис. 1.2](#), [рис. 1.3](#)) позволило сделать некоторые выводы, приведенные ниже.

При переработке свинцовых концентратов методом восстановительной плавки ([рис. 1.1](#)) в процессе агломерирующего обжига в возгоны переходит около 50 % таллия, по 30 % селена и теллура, кадмий переходит в пыль на 10–17 %, сурьма возгоняется на 30–40 %. Индий, германий, висмут, олово практически полностью остаются в агломерате в виде оксидов.

Таллий возгоняется в виде летучего оксида ( $Tl_2O$ ) и сульфида ( $Tl_2S$ ). Селен и теллур переходят при обжиге в газовую фазу в виде оксидов ( $SeO_2$  и  $TeO_2$ ). Частично эти оксиды конденсируются и переходят в пыль. Селен в большей степени, чем теллур, вместе с отходящими газами поступает в сернокислотное производство, где переходит в шлам.

Кадмий в незначительном количестве при обжиге возгоняется в виде оксида ( $CdO$ ), основная масса его остается в агломерате. В агломерате остается до 30 % мышьяка и до 60 % сурьмы в виде пятивалентных оксидов.



Рис. 1.2. Схема пирометаллургического способа переработки цинковых концентратов

При шахтной плавке свинцового агломерата в возгоны переходит до 80 % кадмия в металлической форме, 30–35 % таллия, примерно 60 % теллура и 40 % селена, не более 20 % индия. В основном указанные элементы возгоняются при плавке в виде металлов, окисляясь в газовой фазе, и переходят в виде оксидов в пыль. Остальная часть элементов распределяется между черновым свинцом, шлаком и штейном.

В шлак переходит до 50 % индия, 75 % германия, некоторое количество кадмия, таллия и основная масса олова. При фьюминговании шлаков германий и индий на 80–90 %, а кадмий на 95 % от содержания их в шлаке переходят в возгоны. Возгоняется также некоторое количество теллура, таллия, мышьяка и сурьмы.

В черновой свинец переходит до 40 % теллура, 30 % индия, почти полностью висмут, значительное количество сурьмы, до 20 % мышьяка и германия и небольшие количества селена и кадмия.

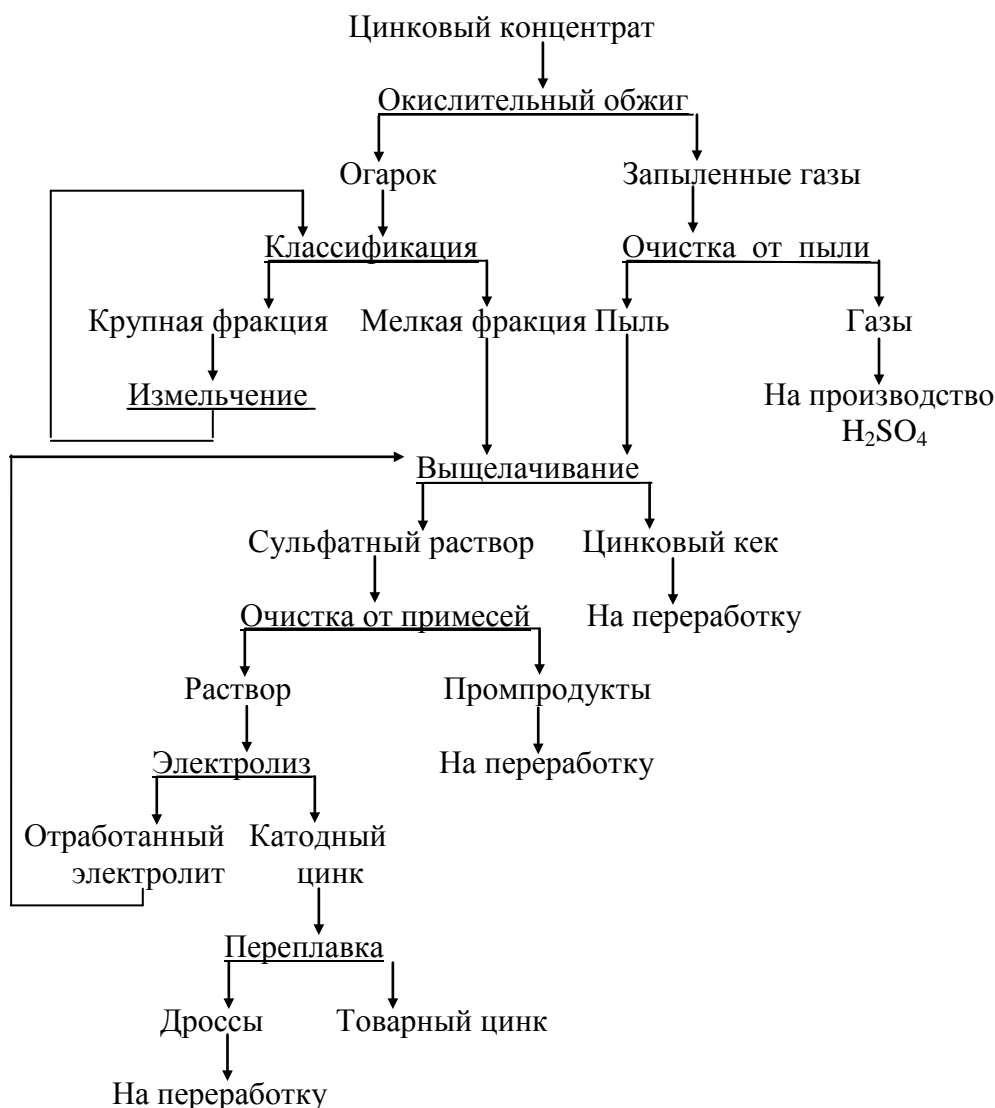


Рис. 1.3. [Технологическая схема гидromеталлургического способа переработки цинковых концентратов](#)

В процессе рафинирования чернового свинца индий выделяется в виде интерметаллидов с мышьяком, сурьмой и медью. В медные съемы переходит до 90 % кадмия, 80 % селена, 65 % германия и 40 % теллура от содержания этих металлов в черновом свинце.

Сурьма, мышьяк и небольшое количество олова концентрируются в шлаках или щелочном плаве при рафинировании свинца от указанных примесей. При переработке щелочного плава получают антимонатный сурьмяный концентрат с содержанием сурьмы до 47 %. Висмут при рафинировании свинца образует висмутовые дроссы с содержанием висмута до 5 %.

В штейн при плавке переходит 30 % теллура и 30 % селена в виде теллурида и селенида меди. При переработке штейна конвертированием большая часть теллура и селена переходит в черновую медь.



Содержание редких элементов в пылях и возгонах, получаемых на свинцовых заводах при переработке концентратов шахтной восстановительной плавкой, характеризуется цифрами, приведенными ниже ([табл. 1.2](#), [табл. 1.3](#))

Таблица 1.2

Состав пылей свинцового производства

Металлы	Содержание, %	Металлы	Содержание, %
Pb	45–55	Te	0,05–0,2
Zn	10–20	In	0,02–0,06
Cd	1,6–3,5	Tl	0,1–0,2
Se	0,2–1,0	Ge	0,001–0,003

Таблица 1.3

Состав возгонов, полученных при переработке шлаков фьюмингованием

Металлы	Содержание, %	Металлы	Содержание, %
Pb	14–20	In	0,003–0,01
Zn	50–60	Tl	0,001–0,006
Se	0,03–0,2	Ge	0,002
Te	0,005–0,007		

Концентрация редких элементов в пылях и возгонах больше по сравнению с содержанием их в концентратах в 20–100 раз.

При переработке свинцовых концентратов процессом КИВЦЭТ-ЦС распределение редких металлов происходит следующим образом: основная масса селена (до 80 %) переходит в газовую фазу обжигово-плавильной камеры, до 30 % теллура переходит в пыль обжигово-плавильной камеры, индий, германий, таллий переходят в шлак, а при доработке шлака в электротермической камере на 80–90 % возгоняются и концентрируются в возгонах. В возгоны электротермической камеры переходит на 95 % кадмий. Висмут и сурьма переходят в черновой свинец.

Пыли и возгоны свинцового производства являются основным сырьем для получения ряда редких элементов.

На гидromеталлургических цинковых заводах ([рис. 1.3](#)) 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 ( $\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$ ) 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 вельцокислах. 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 вельцокислов 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 редкометалльный 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.

При переработке цинковых концентратов по пирометаллургической технологии (рис. 1.2) в процессе агломерирующего обжига возгоняются: кадмий на 80–90 %, таллий на 70–80 %, германий частично улетучивается в виде хлорида и оксидов, большая часть селена и теллура возгоняется, на 90 % возгоняется из концентрата свинец. Эти металлы концентрируются в пылях. Индий при обжиге улетучивается незначительно. При дистилляции германий, как высококипящий металл ( $t_{\text{кип}} = 2\,690\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) накапливается в остатках от дистилляции цинка (шлаках, раймовке), индий улетучивается на 60–70 %. Это объясняется тем, что при температуре 1 300 °C давление паров индия значительно. Кадмий, присутствующий в агломерате, при дистилляции практически полностью переходит в парогазовую смесь, а при конденсации пара концентрируется в пусьере и частично переходит в черновой цинк. При рафинировании чернового цинка ректификацией кадмий переходит в конденсат кадмиевой колонны. Индий концентрируется в кубовом остатке свинцовой колонны.

Анализ работы предприятий свинцово-цинковой промышленности в отечественной и зарубежной практике показал, что свинцово-цинковая промышленность играет решающую роль в производстве редких металлов, особенно кадмия, индия, таллия, германия, а также теллура, селена.

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

Пыль, возгоны и промпродукты рафинирования черного свинца являются основным сырьем для получения ряда редких элементов и других спутников свинца на свинцовом производстве.

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.

Важнейшим свойством сырья цветной металлургии является способность к значительному выделению тепла при его переработке. Огромное количество энергии скрыто и выделяется в процессе пирометаллургической переработки различного сульфидного сырья, к которому относятся сульфидные свинцовые и цинковые концентраты, а также сульфидные медные, никелевые концентраты и полупродукты их переработки. Эта энергия образует значительную часть вторичных энергетических ресурсов. Она составляет более 30 % от общего количества вторичных энергоресурсов в цветной металлургии.

Рационально и бережное использование топливно-энергетических ресурсов имеет в настоящее время исключительно большое значение. Так, сокращение расхода топлива в масштабах народного хозяйства на 1 % дает экономию в 10 млн т условного топлива.

Использование теплоты сгорания сульфидных материалов и вторичных энергоресурсов является важным резервом экономии топливно-энергетических ресурсов в цветной металлургии. Проблема экономии энергетических ресурсов в цветной металлургии может решаться двумя способами: разработка и внедрение автогенных процессов переработки сырья, осуществляемых за счет собственного энергетического потенциала, и использование вторичных энергоресурсов как ценного свойства продуктов и полупродуктов (использование тепла отходящих газов, шлаков и т.п.). К автогенным процессам относятся обжиг сульфидных концентратов, кислородно-факельная плавка – КИВЦЭТ-ЦС процесс, взвешенная плавка, плавка в жидкой ванне.

Цветная металлургия имеет значительные резервы использования вторичных энергоресурсов. К ним относятся выработка энергии на утилизационных установках, использование тепла отходящих газов для производства пара и для выработки электроэнергии.

Не меньшее экономическое значение имеет использование вторичных энергоресурсов.

Для очистки отходящих газов от пыли необходимо охлаждать их с 1 000–1 200 °С до 300–400 °С. Если тепло не утилизируется, то охлаждение газов перед электрофильтрами осуществляется разбавлением их в 3–4 раза воздухом. Охлаждение газов в котлах-утилизаторах позволит уменьшить объем их и сократить количество устанавливаемых электрофильтров, за счет чего может быть получена экономия в несколько млн рублей. Кроме того, в котлах-утилизаторах улавливается часть пыли, что обеспечивает более высо-

кое качество очистки газов на последующих стадиях. Низкие разбавления отходящих газов воздухом позволяют увеличить концентрацию сернистого ангидрида ( $\text{SO}_2$ ) в газах и получить при этом большой экономический эффект.

Применение нагретого дутья отходящими газами при пирометаллургических процессах позволяет сократить расход топлива и дает возможность более эффективно организовать производство.

Использование вторичных энергетических ресурсов при переработке свинцово-цинкового сырья оказывает большое влияние на эффективность его комплексной переработки.

Свинцово-цинковая промышленность имеет значительные резервы использования вторичных энергоресурсов как одного из элементов комплексного состава сырья, а именно его энергетических свойств.

Повышение комплексности использования компонентов свинцово-цинкового сырья с улучшением технико-экономических показателей работы свинцовых и цинковых предприятий в значительной степени зависит от следующих факторов:

- от совершенствования процессов обогащения полиметаллических руд, содержащих свинец и цинк;
- от улучшения подготовки шихты к металлургическим процессам;
- от совершенствования технологии и оборудования на процессах обжига свинцовых и цинковых концентратов;
- от улучшения технологии плавки свинцовых концентратов, рафинирования чернового свинца и металлургической переработки цинковых концентратов путем внедрения непрерывных процессов, использования кислорода, природного газа;
- от применения более совершенных методов газоочистки и пылеулавливания;
- от совершенствования способов переработки всевозможных полупродуктов свинцового и цинкового производства;
- от рациональной металлургической переработки полупродуктов обогащения свинцово-цинковых руд и пиритных концентратов, которые во многих случаях используются только для получения серной кислоты, а пиритные огарки большей частью идут в отвал;
- от механизации и автоматизации трудоемких процессов.

Первичное и вторичное сырье необходимо предварительно подготавливать к металлургической переработке. Подготовка включает операции усреднения, дробления, измельчения, окускования, сушки и т.д.

Металлургам известно: хорошо подготовленная шихта – залог успеха.

## 2. МЕТАЛЛУРГИЯ СВИНЦА

Свинец можно получить двумя путями: пирометаллургическим и гидрометаллургическим. При пирометаллургическом способе переработки концентратов весь материал, содержащий свинец, подвергают плавке. При гидрометаллургическом способе пользуются растворением свинцовых соединений в различных растворителях с последующим выделением свинца из раствора цементацией или электролизом.

Основные *гидрометаллургические* способы получения свинца: разложение концентратов в водных растворах хлорного железа; нитратно-ферритное вскрытие; автоклавное выщелачивание.

К *достоинствам* этого способа переработки свинецсодержащих материалов относят:

- избирательное извлечение металлов из забалансового (труднообогащаемого, с невысоким содержанием свинца, полиметаллического) сырья;
- комплексную переработку сырья с высокой степенью извлечения элементов в качественные продукты – как основу безотходной, экологической выдержанной технологии;
- компактное производство, проще механизуемое и автоматизированное, менее трудоемкое и опасное для здоровья трудящихся.

Гидрометаллургические способы практически не применяются в настоящее время, объясняется это существенными *недостатками* процесса:

- необходимость подготовки концентрата к выщелачиванию посредством сульфатизирующего или хлорирующего обжига – операция дорогая и сложная;
- при выщелачивании получается большое количество растворов вследствие ограниченной растворимости свинцовых соединений в испытанных растворителях;
- при осаждении из хлоридных растворов как цементацией, так и электролизом свинец получается в виде губки, которую требуется брикетировать для получения удовлетворительного выхода свинца в чушковой металл при переплавке;
- получаемый по гидрометаллургической схеме свинец нуждается в рафинировании.

В настоящее время исследуются гидрометаллургические способы получения свинца по иным технологическим схемам с применением других растворителей. Но оптимального варианта гидрометаллургического способа получения свинца пока не найдено.

## 2.1. Разновидности плавов свинцового концентрата

В настоящее время практически весь свинец получают пирометаллургическими способами, для чего используют восстановительную, реакционную, осадительную, содовую или щелочную плавки.

**Восстановительная плавка** – это метод получения свинца из предварительно обожжённого и спечённого концентрата, проплавляемого в шахтной печи в восстановительной атмосфере.

Сульфидный свинцовый концентрат, полученный после обогащения соответствующих руд, смешивается с флюсами и подвергается окислительно-спекающему обжигу. При обжиге сульфид свинца превращается в оксид по реакции



При этом окисляются и сульфиды других металлов, а обжигаемая смесь спекается, превращаясь в агломерат. Окускование материала при обжиге необходимо для последующей плавки в шахтной печи.

Плавку агломерата в шахтной печи проводят при восстановительной атмосфере, т.е. при содержании в печных газах достаточного количества окиси углерода (около 60 % CO), энергично восстанавливающей свинец из окислительной формы:



Оксид свинца (PbO) частично восстанавливается также и углеродом кокса. При шахтной плавке получают следующие продукты:

- черновой свинец, содержащий золото, серебро, медь, теллур, висмут и другие примеси;
- штейн – сплав сульфидов металлов, содержащий медь, свинец и благородные металлы;
- шлак – сплав окислов металлов и металлоидов, нередко содержащий много цинка (более 10 %);
- запыленные газы.

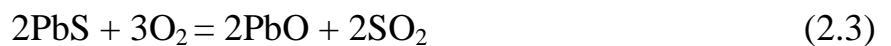
Черновой свинец рафинируют и получают при этом чистый свинец, сплав золота с серебром, висмут и некоторые другие ценные продукты. Штейн и другие содержащие медь полупродукты либо отправляют на медный завод, либо здесь же, на свинцовом заводе, перерабатывают на черновую медь. Шлаки обесцинковывают и полученную пыль отправляют на цинковый завод. Газы после очистки от пыли выбрасывают в атмосферу.

При рациональной переработке полупродуктов шахтной плавки и рафинировочных процессов удаётся комплексно извлечь из сырья свинец, золото, серебро, медь, цинк, висмут, мышьяк, сурьму, олово и ряд других рассеянных элементов.

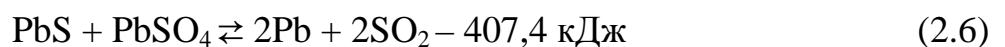
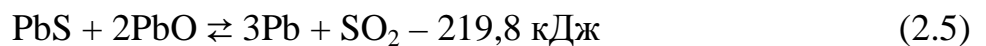
К *достоинствам* восстановительной плавки относят: универсальность процесса (можно перерабатывать и богатое и бедное сырье), сравнительно высокое прямое извлечение свинца в металл (около 93 %), высокую комплексность использования сырья, высокую производительность оборудования непрерывного действия. Этим способом получают примерно 80–85 % свинца в мире.

*Недостатком* процесса являются сравнительно большой расход дорогостоящего кокса и высокая запыленность газов, требующая сложную систему пылеулавливания.

**Реакционная плавка** свинцовых концентратов известна с древних времен. В основе ее лежит принцип частичного окислительного обжига концентрата по реакциям



с последующим взаимодействием продуктов обжига с остатком неокислившегося сульфида свинца:



Скорость процесса и выход свинца в значительной степени зависит от контакта между реагирующими веществами. Минералы пустой породы и другие примеси в свинцовом концентрате ухудшают контакт, разделяя реагирующие оксид и сульфид свинца. Поэтому реакционная плавка эффективна только для переработки богатых свинцовых концентратов, содержащих не менее 65–70 % свинца. Особенно вреден для процесса кремнезем, он связывает образующийся оксид свинца в силикат, который в условиях реакционной плавки не восстанавливается и остается в шлаке. Сульфиды других металлов, содержащиеся в концентрате, также резко снижают извлечение свинца, поскольку в результате твердофазного взаимодействия образуется штейн, из которого свинец не выплавляется. Известь, содержание которой в концентрате достигает 2 %, несколько улучшает показатели плавки, т.к. частично выделяет свинец из образующегося силиката свинца:



Общее извлечение свинца в процессе плавки составляет 80–90 %. Остальные 10–20 % свинца переходят в шлак в виде сульфида, оксида, сульфата, силиката и в металлическом виде. Шлака образуется мало, но содержание в нем свинца достигает 30–50 %.

Реакционная плавка может быть осуществлена в различных металлургических печах: горновых, короткобарабанных, отражательных, электрических и в агрегате КИВЦЭТ (кислородно-взвешенная циклонная электротермическая печь).

К *достоинствам* этого вида плавки относят: сравнительно высокое извлечение свинца и других металлов-спутников, возможность осуществлять процесс обжига и плавки в одном аппарате, значительно меньший расход кокса.

*Недостатком* процесса является возможность переработки только богатого сырья с минимальным содержанием цинка, меди и пустой породы.

В настоящее время этим методом перерабатывают примерно 15–20 % свинецсодержащего сырья в мире.

**Осадительная плавка** позволяет получить свинец непосредственно из сырой сульфидной руды, без предварительного обжига.

Принцип осадительной плавки заключается в том, что металлы, обладающие большим химическим сродством к сере, способны вытеснить свинец из сульфида свинца, а сами, соединяясь с серой, превращаются в сульфиды. Осадительную плавку свинцовых концентратов осуществляют в сильновосстановительной атмосфере в смеси с железным скрапом, при этом протекает реакция



Реакция протекает слева направо не полностью, поэтому относится к реакциям обратимым. В процессе плавки получают черновой свинец, шлак и штейн.

*Недостатками* процесса являются невысокое извлечение свинца в металл (не более 75 %) и большой расход кокса и возможность переработки только богатых концентратов.

Осадительная плавка нигде не применяется. Но реакцией осаждения свинца пользуются многие свинцовые заводы. Так как полного удаления серы при обжиге достичь невозможно, то при шахтной плавке свинцового агломерата добавляют немного железного скрапа и тем самым повышают извлечение свинца в черновой металл.

**Содовая плавка** осуществляется при температуре 1 000–1 100 °С. Сульфидный свинцовый концентрат любого состава плавят в электропечи при расходе кокса 10 % и соды 100 % от массы концентрата. В результате плавки получают черновой свинец и штейно-шлаковый расплав. Разделение продуктов плавки достаточно хорошее:



*Достоинства* плавки: исключение процесса обжига концентрата; высокое прямое извлечение свинца в черновой металл; небольшое содержание в



черновом свинце таких примесей, как медь, мышьяк; небольшой пылевынос, несколько лучшие условия труда обслуживающего персонала.

*Недостатки* процесса: большой расход дорогой и дефицитной кальцинированной соды; большое количество шлако-штейнового расплава, подлежащего гидрометаллургической переработке. Таким образом, высокая стоимость соды и невысокая комплексность использования сырья сдерживают внедрение содовой электроплавки в производстве свинца.

*Щелочную плавку* сульфидного свинцового концентрата осуществляют при температуре 850 °С в смеси с NaOH в электропечах, при этом протекает реакция



В процессе щелочной плавки получают довольно чистый свинец и щелочной плав, в который переходит медь, цинк, сера и вся пустая порода. Щелочной плав подвергают гидрометаллургической переработке с целью последующей регенерации щелочи и выделению других ценных компонентов, перешедших из концентрата. При щелочной плавке возможно извлечь до 98 % свинца в металл при расходе щелочи 80–100 % от массы концентрата.

*Достоинства* плавки: высокая производительность при сравнительно низкой температуре (без испарения свинца); возможность переработки концентрата любого состава; высокое прямое извлечение свинца в черновой металл.

*Недостатки* процесса: большой расход дорогой и дефицитной щелочи; сложности переработки щелочного плава с целью комплексного извлечения ценных компонентов; трудности аппаратурного оформления процесса из-за высокой агрессивности расплавленной щелочи.

## 2.2. Агломерирующий обжиг свинцовых концентратов

Основным способом получения свинца в настоящее время является шахтная восстановительная плавка. Процесс переработки свинцовых концентратов, где в качестве плавильного аппарата используют шахтную печь, осуществляют по [технологической схеме](#), представленной на [рис. 1.1](#) (см. [гл. 1](#)). Первой операцией в этой технологии является агломерирующий обжиг.

Назначение агломерирующего обжига – подготовить свинцовый концентрат к шахтной плавке на черновой свинец. Подготовка свинцовых сульфидных концентратов к плавке преследует следующие цели:

1) удаление из концентрата серы путем окисления сульфидного сырья кислородом воздуха. Оптимальная степень десульфуризации при обжиге колеблется от 60 до 85 % и зависит от химического состава свинцовых концентратов. Так, при наличии в концентрате значительных количеств меди в агломерате оставляют столько серы, чтобы при последующей плавке агломера-

та получить медный штейн, содержащий 15–25 % Cu. При переработке свинцового сырья, содержащего много цинка, обжиг ведут с максимальной десульфуризацией (окислительный обжиг «намертво»);

2) окускование мелкого материала и получение пористого, газопроницаемого, прочного агломерата, пригодного для плавки в шахтной печи;

3) перевод ценных летучих компонентов концентрата в газовую фазу с последующим извлечением их из обжиговых газов (S, As, Sb, Cd и редкие металлы).

Спекание и обжиг свинцовых концентратов удобно производить на агломерационных машинах, отличительной особенностью которых является интенсивное просасывание (или продувка) воздуха в процессе обжига через слой шихты. Такое аппаратное оформление обжига позволяет легко совместить в одном металлургическом агрегате и окислительный обжиг свинцового концентрата, и спекание обожженного материала.

В настоящее время агломерирующий обжиг свинцовых сульфидных концентратов нашел повсеместное применение на свинцовых заводах.

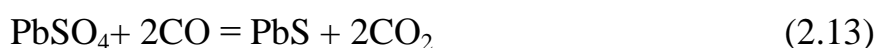
### 2.2.1. Химизм процесса агломерирующего обжига

Необходимость удаления серы из свинцовых концентратов и окисления сульфидов металлов до оксидов вызвана тем, что оксид свинца наиболее легко восстановимое в процессе последующей плавки соединение свинца. Неполное удаление серы из шихты, поступающей на плавку, приводит к потерям свинца с сульфидной фазой и снижению извлечения его в черновой металл.

Удаление серы осуществляют путем нагревания концентрата в окислительной атмосфере до температуры 1 000–1 100 °С. При этом протекают следующие реакции:



Сульфат свинца в агломерате нежелателен, так как в процессе дальнейшей восстановительной плавки он будет переходит в штейн по реакции



При температуре свыше 700 °С образовавшийся сульфат свинца диссоциирует:



При температуре выше 650 °С образуются сложные соединения свинца:



Образование этих соединений свинца желательно, т.к. силикаты и ферриты свинца более легкоплавки и при обжиге образуют некоторое количество жидкой фазы, что способствует спеканию шихты и получению крупнокускового материала.

Поэтому в шихту добавляют флюсы, которые механически разъединяют зерна сульфидных минералов, способствуя их индивидуальному обжигу, а также улучшают отвод выделяющегося избытка тепла при окислении сульфидов – играют роль терморегуляторов. В качестве флюсов в шихту добавляют известняк, кварц, железную руду, оборотные шлаки.

Количество расплавленных компонентов не должно превышать 20–25 %, чтобы не снизить газопроницаемость шихты и не допустить преждевременного оплавления шихты до завершения реакций окисления.

При длительном пребывании материала в агломерационной машине возможно протекание реакции твердофазного взаимодействия сульфида и оксида свинца:



Эта реакция идет в незначительной степени и нежелательна, т.к. образующийся при этом металлический свинец имеет низкую температуру плавления (327,4 °С) и при температуре процесса будет заплавлять паллеты спекательной машины, что приводит к их быстрому износу. Чтобы исключить это, необходимо обеспечить максимально возможную скорость окисления сульфидов свинца.

Примерное распределение свинца в агломерате по формам его нахождения, % от общего содержания свинца, приведено ниже: в силикатной – 55–60; ферритной – 10–15; сульфидной – 15–20; оксидной – 8–10; металлической – 3–5; сульфатной – менее 1.

Чем выше содержание свинца в шихте обжига, тем меньшая его часть будет связана в силикаты и ферриты и тем большая его останется в агломерате в виде оксида или металлического. При этом возрастают потери свинца в газовую фазу, т.к. при температуре 1 100 °С упругость паров Pb, PbO и PbS составляет, соответственно, 1,0; 1,9 и 12 кПа. Поэтому на практике свинцового производства избегают агломерировать шихту с содержанием свинца более 50 %.

Чтобы обеспечить нагрев компонентов и поддержание оптимальной температуры в зоне обжига без добавки топлива, содержание серы в шихте должно составлять 6–8 %. Более высокое содержание серы не желательно. Во-первых, это приведет к большому тепловыделению в зоне обжига слоя шихты, в результате чего температура превысит оптимальную и произойдет преждевременное оплавление компонентов шихты, что затруднит их дальнейшее окисление. Во-вторых, при степени десульфуризации (степени выгорания серы) при агломерирующем обжиге не превышающей 85 %, остаточное содержание серы в готовом агломерате составит более 2 % и потребуются повторная агломерация.

Введение расчетного количества флюсов не обеспечивает необходимого содержания серы и свинца в шихте. Для корректировки состава шихты по свинцу и сере, а также для придания ей хорошей газопроницаемости в шихту добавляют оборотный агломерат в количестве 100–300 % от массы сырой шихты.

Готовая к обжигу шихта должна содержать, %: 6–8 S, 45–50 Pb, 10–20 CaO, 25–35 FeO, 20–25 SiO<sub>2</sub>. Перед обжигом шихту увлажняют (6–10 %). Это повышает пористость и газопроницаемость шихты, так как испарившаяся вода оставляет поры и каналы, по которым легче и равномернее проникает просасываемый воздух. Кроме того, испаряясь, вода отводит часть избыточного тепла и является терморегулятором шихты.

Получаемый при обжиге агломерат должен обладать следующими качествами:

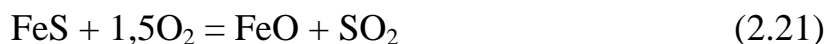
- высокой прочностью;
- хорошей пористостью (суммарный объем пор 65–75 %);
- однородностью по химическому и гранулометрическому составу;
- содержанием серы – 1,5–2,5 %, свинца – 45–55 %;
- температурным интервалом размягчения 950–1 000 °С

Спутники свинца, присутствующие в сульфидных концентратах, в процессе агломерирующего обжига также претерпевают ряд превращений.

Пирит и пирротин, присутствующие в свинцовых концентратах, при нагревании выше 300 °С диссоциируют с образованием сернистого железа и паров серы:



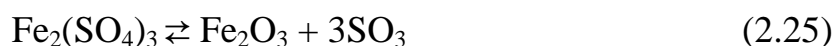
Пары серы в окислительной атмосфере воспламеняются при температуре 290 °С с образованием SO<sub>2</sub> а сернистое железо интенсивно окисляется по реакциям



При избытке кислорода сульфат двухвалентного железа окисляется до трехвалентного:



При повышении температуры шихты сульфаты железа диссоциируют, а в условиях агломерирующего обжига сульфаты железа диссоциируют практически полностью, так как упругость диссоциации  $\text{FeSO}_4$  достигает 101,3 кПа при температуре около 665 °С, а  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  – при 710 °С:



В окислительной атмосфере при температуре ниже 1 000 °С наиболее устойчив оксид трехвалентного железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при более высокой температуре –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Поэтому оксид двухвалентного железа в ходе обжига окисляется:

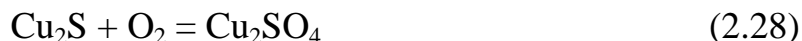


При температуре свыше 650 °С  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  связывает в ферриты оксиды Cu, Zn, Pb и Cd, образуя соединение типа  $n\text{MeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

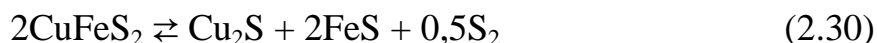
Сфалерит (сульфид цинка) окисляется по тем же реакциям, что и сульфид свинца с образованием оксида, феррита, силиката и сульфата. Но сульфид цинка более трудноокисляемый, по сравнению с сульфидами свинца и других металлов. Поэтому при большом содержании цинка в свинцовом концентрате при обжиге требуется больший расход воздуха или использование воздуха обогащенного кислородом.

Медь встречается в концентратах в виде халькозина ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), ковеллина ( $\text{CuS}$ ) и халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ).

При низких температурах в окислительной атмосфере происходит образование сульфатов меди по реакциям



По мере повышения температуры шихты ковеллин и халькопирит диссоциируют по реакциям



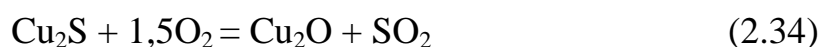
Выше 650 °С диссоциируют сульфаты меди:



Дальнейшее повышение температуры шихты (более 800 °С) приводит к диссоциации оксида меди (II):



Таким образом, основная реакция окисления сульфидов меди имеет вид



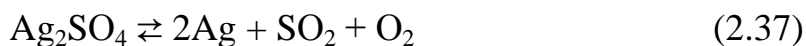
В продукте обжига медь находится в основном в виде  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также в виде ферритов и силикатов.

Кадмий присутствует в концентрате в виде сульфида кадмия  $\text{CdS}$ , в основном в виде изоморфной примеси в сфалерите. При обжиге  $\text{CdS}$  окисляется до  $\text{CdSO}_4$  и  $\text{CdO}$ . При температуре свыше 940 °С  $\text{CdSO}_4$  диссоциирует до  $\text{CdO}$ . Оксид кадмия при температуре свыше 1 000 °С улетучивается.

Серебро – обычный спутник свинцовых минералов – встречается в свинцовых концентратах в виде аргентита  $\text{Ag}_2\text{S}$ , который при обжиге окисляется до сульфата или металла:

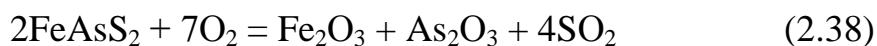


При температуре свыше 925 °С сульфат серебра диссоциирует:



Таким образом, в агломерате серебро находится в виде непрореагировавшего сульфида, сульфата и металла.

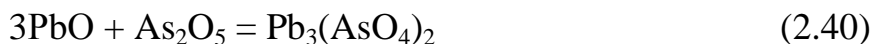
Мышьяк содержится в сульфидных концентратах в виде арсенопирита  $\text{FeAsS}_2$  и аурипигмента  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Арсенопирит при нагревании в присутствии кислорода окисляется:



Аурипигмент – летучее соединение и при обжиге частично возгоняется, частично окисляется:

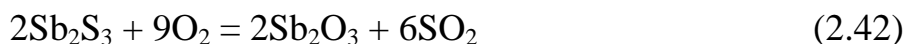


Так как триоксид мышьяка заметно улетучивается уже при температуре 120 °С, то часть мышьяка уносится с газами. Некоторая часть  $\text{As}_2\text{O}_3$  при обжиге переходит в менее летучий оксид мышьяка (V)  $\text{As}_2\text{O}_5$ , который образует с оксидами металлов ( $\text{PbO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CuO}$ ) устойчивые при высоких температурах арсенаты:



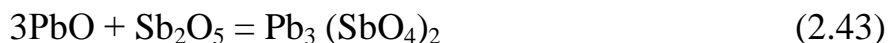
Агломерат всегда содержит некоторое количество мышьяка в основном в виде арсенатов металлов.

Сурьма присутствует в свинцовом концентрате главным образом в виде стибнита  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . В окислительной среде при обжиге протекает реакция



Некоторая часть триоксида сурьмы возгоняется, но большая часть его окисляется до нелетучих  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

Оксид сурьмы (V) образует с оксидами металлов антимонаты, например



При агломерации свинцовых концентратов редкие элементы распределяются по продуктам обжига: таллий на 50–55 % переходит в возгоны и концентрируется в пылях; селен и теллур на 70 % остаются в агломерате, а на 30 % возгоняются, уносятся с газами и концентрируются в пылях; галлий, германий и индий практически полностью остаются в агломерате.

Золото встречается в свинцовых концентратах в металлическом виде, при обжиге никаких соединений не образует и полностью остается в агломерате.

### 2.2.2. Подготовка шихты к агломерирующему обжигу

Для получения хороших показателей в процессе агломерирующего обжига (высокой производительности оборудования, хорошего качества агломерата, минимальных потерь свинца с улетучиванием) на обжиг отправляется шихта, в состав которой входят свинцовый концентрат, флюсы, оборотные материалы, оборотный агломерат и вода.

Свинцовые концентраты, получаемые на обогатительных фабриках, представляют собой мелкозернистый материал с влажностью 10–20 %. Перевозят их обычно в специальных контейнерах.

Склады для хранения свинцовых концентратов, флюсов и других материалов, поступающих на завод, могут быть открытыми или закрытыми. Потери материалов в закрытых складах минимальны, поэтому затраты на их сооружение окупаются быстро.

На отечественных заводах для хранения свинцовых (а также и цинковых) концентратов широко применяют одноэтажные прямоугольные склады с шириной 24–30 м и с центральной железнодорожной разгрузочной эстакадой. Склад разделен на отсеки длиной 18 м. Каждый отсек предназначен для хранения определенного материала и имеет емкость 950–1 300 м<sup>3</sup>. Обогреваемое днище в отсеках позволяет отогревать смерзшиеся концентраты.

Склады оборудованы также устройствами для оттаивания концентрата в контейнерах и мойки опорожненных контейнеров и местами для укладки порожней тары, подготовленной к отправке.

Операции по разгрузке контейнеров с концентратами, переноске их и погрузке порожней тары на железнодорожные платформы выполняют с помощью мостового крана.

Концентраты складывают в штабеля и выдают со склада грейферными кранами. Кран подает концентрат в небольшой приемный бункер, из которого с помощью ленточного питателя концентрат попадает на наклонный ленточный транспортер и направляется на приготовление шихты.

Емкость складских помещений должна быть такой, чтобы в них хранился запас сырья, флюсов и других материалов на 10–30 суток работы завода. Это дает возможность свинцовому заводу работать на усредненном сырье.

Обычно на свинцовых заводах применяют бункерный или штабельный способ приготовления шихты. [Бункерную шихтовку](#) производят в шихтарнике, вдоль которого установлен ряд бункеров емкостью 50–60 м<sup>3</sup>. В каждом бункере хранится один из компонентов шихты, предварительно измельченный до заданной крупности. Каждый компонент шихты разгружается из бункера пластинчатым питателем на сборный транспортер, который подает шихту в смеситель.

[Штабельная шихтовка](#), как наиболее совершенный метод приготовления шихты, получила более широкое распространение. Приготовление шихты этим способом производится следующим образом. В шихтарник, разделенный на три и более отсека, транспортерами подают свинецсодержащие материалы, флюсы и оборотный агломерат. Разгрузку компонентов шихты с транспортера, проходящего вдоль длинной оси штабеля на высоте 7–8 м от пола, производят при помощи разгрузочной тележки, которая непрерывно автоматически движется вдоль всего отсека вперед и назад, рассыпая компоненты шихты последовательно тонкими слоями.

Таким образом, в каждом отсеке создается штабель шихты. Штабель имеет форму усеченной пирамиды длиной 60–70 м, шириной около 16 м и высотой 5–6 м и содержит до 8 000 т шихты.

Штабель составляют с таким расчетом, чтобы содержащейся в нем шихты хватило на несколько дней работы завода. Приготовление шихты ор-



ганизируют таким образом, что во время разгрузки одного штабеля в другом отсеке укладывают новый штабель и уточняют его состав.

По мере надобности шихту из штабеля подают шихтовочной машиной на транспортер, который доставляет ее в смесители, а затем в бункера агломерационных машин.

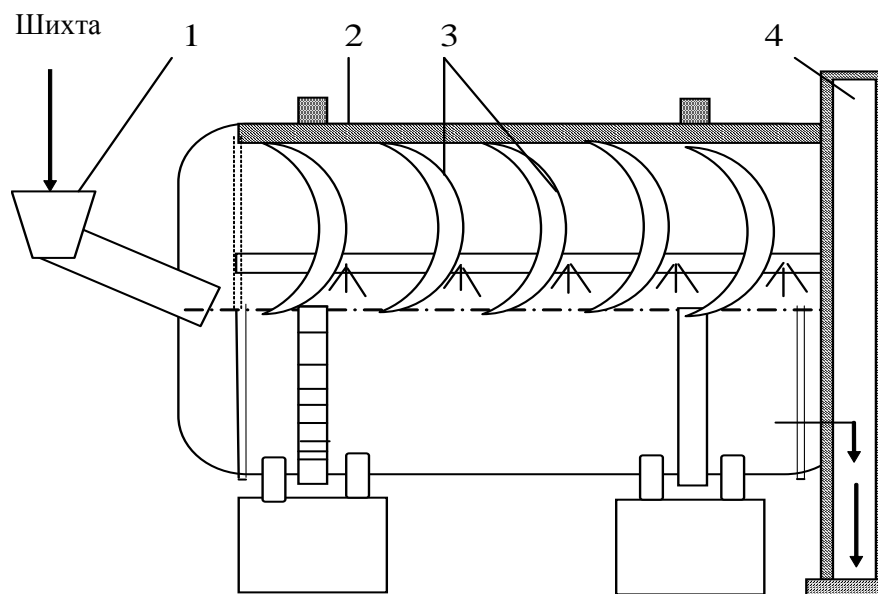


Рис. 2.1. Барабанный смеситель: 1 – загрузочная воронка; 2 – барабан; 3 – лифтеры; 4 – разгрузочная воронка; 5 – труба для подвода воды

Для перемешивания шихты на свинцовых заводах чаще всего применяют барабанные смесители (рис. 2.1). Смеситель может быть установлен горизонтально или с наклоном. Производительность барабанного смесителя составляет 150–270 м<sup>3</sup>/ч.

Шихту подают в загрузочную воронку. При вращении барабана загруженный материал пересыпается и перемешивается. Для улучшения перемешивания внутри барабана имеется шнек (вал с лопастями), а на стенках барабана – лифтеры. Внутри барабана по трубе с насадками подводится вода для увлажнения шихты. Готовый продукт выходит из барабана с противоположного от загрузки конца через разгрузочную воронку и поступает на агломерацию.

Прогрессивным методом подготовки свинцовой шихты перед агломерирующим обжигом является ее грануляция. Грануляция повышает газопроницаемость шихты, увеличивает производительность агломерационных машин и улучшает качество получаемого агломерата.

Грануляция представляет собой технологический процесс укрупнения мелких зерен увлажненных материалов путем окатывания их в барабанах или чашевых грануляторах до крупности 1–6 мм, иногда до 20–30 мм.

## 2.2.3. Аппаратурное оформление агломерирующего обжига

В свинцовом производстве используют [агломерационные спекательные машины](#) двух типов: с прососом воздуха через слой шихты сверху вниз и продувом шихты воздухом снизу вверх.

Обжиг и спекание шихты происходит на спекательных тележках (паллетах). Паллета представляет собой стальной или чугунный короб с днищем из чугунных колосников. Каждая паллета опирается на четыре ходовых ролика, которые в верхней части катятся по горизонтальному рельсовому пути, в нижней – по направляющим, наклоненным под углом 3–5° к горизонту. Подъем и перемещение паллет производится с помощью приводных звездочек. Нижние края паллет плотно прижаты к бортам стальных вакуумных камер, соединенных с эксгаустером. Разрежение в камерах – 1,5–8,0 кПа.

Шихта агломерации поступает в бункер над аглолентой, с помощью маятникового питателя ее загружают на движущиеся паллеты. Зажигание шихты осуществляется под горном при прососе воздуха. Окончание спекания совпадает с прохождением паллетой последних вакуум-камер, над которыми просасываемый воздух охлаждает спек. На закругленной направляющей разгрузочного участка тележка переворачивается, ударяется о предыдущую и от общего массива агломерата отрывается кусок, равный длине паллеты. Выпавший спек попадает на колосниковый грохот, затем поступает в дробилку и вновь на грохот. Верхний продукт грохота крупностью +20–100 мм является готовым агломератом и идет в плавку. Нижний продукт грохота измельчают и вводят в шихту как оборотный агломерат.

В отечественной цветной металлургии наибольшее распространение получили агломерационные конвейерные машины марок АКМ-50 и АКМ-75 ([табл. 2.1](#)).

Таблица 2.1

Техническая характеристика агломерационных машин

Характеристики	АКМ-75	АКМ-50
Размеры рабочей поверхности, м:		
длина	25	30
ширина	2	2,5
Площадь спекания, м <sup>2</sup>	50	75
Количество вакуум-камер, шт.	13	15
Скорость движения паллет, м/мин	1,1–4,36	1,5–4,5
Вакуум в камерах разрежения, кПа	4–8	7–9
Максимальная высота слоя шихты, мм	300	300
Масса с электрооборудованием, т	295	457

Удельная производительность агломерационных машин изменяется от 8 до 10 т/(м<sup>2</sup>сут). Расход топлива на зажигание шихты составляет 1,5–2,0 %.

Существенный недостаток агломерационных машин с прососом для спекания сульфидного сырья – сильное разубоживание обжиговых газов воздухом. Вследствие этого среднее содержание  $SO_2$  в отходящих газах не превышает 1,5–3,0 %. Особенно разубоживаются обжиговые газы в хвостовых вакуумных камерах.

Для предотвращения разбавления богатые серосодержащие газы отбирают из головных камер и направляют на производство серной кислоты, а бедный газ из хвостовых камер либо используют как оборотный (рис. 2.2), либо выбрасывают.

Кроме того, недостатками агломерации с прососом воздуха являются получение рыхлого, недостаточно прочного агломерата и приваривание спека к колосникам паллет.

Эти недостатки в значительной степени устраняются при использовании агломерационных машин с подачей дутья снизу вверх. В камеры под паллетами со слоем шихты вентилятором нагнетается воздух. Вся рабочая ветвь такой агломашины оборудована укрытием (колпаком) для сбора серосодержащих газов. Пространство в колпаке условно разделено на две зоны – богатого и бедного (в хвостовой части) газа, которые отсасываются отдельно двумя вентиляторами. Богатые газы, содержащие 5–7 %  $SO_2$ , направляют на производство серной кислоты. В них переходит 55–60 % серы, содержащейся в шихте. Бедные газы с 2–2,5 %  $SO_2$  либо отправляют в оборот в первые дутьевые камеры (рециркуляция), либо после охлаждения с 450–500 °С до 80 °С направляют на пылеулавливание в рукавные фильтры и выбрасывают в атмосферу.

Дутьевые машины (рис. 2.3) имеют усложненный узел поджигания шихты и три бункера: для постели, зажигательного слоя и основной шихты. Высота слоя постели равна 15–20 мм, зажигательного слоя – 20–25 мм и основного слоя – 200–250 мм.

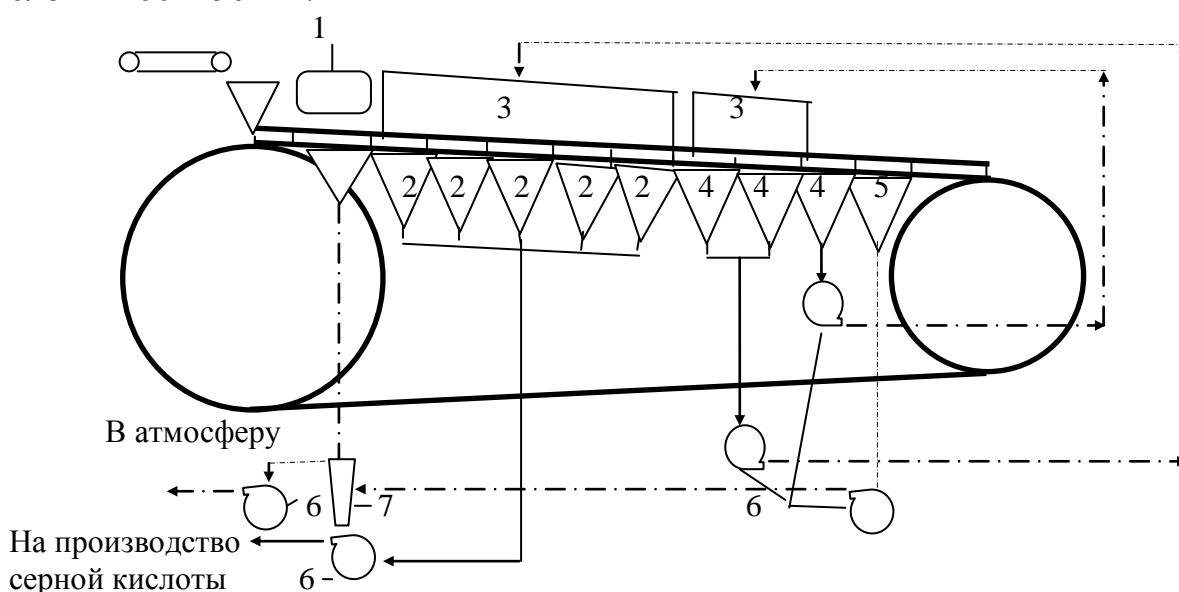


Рис. 2.2. Схема рециркуляции обжиговых газов: 1 – зажигательный горн; 2 – вакуумные камеры богатого газа; 3 – колпаки над паллетами; 4 – вакуумные камеры оборотного газа; 5 – вакуумные камеры бедного газа; 6 – эксгаустер; 7 – пылеулавнитель

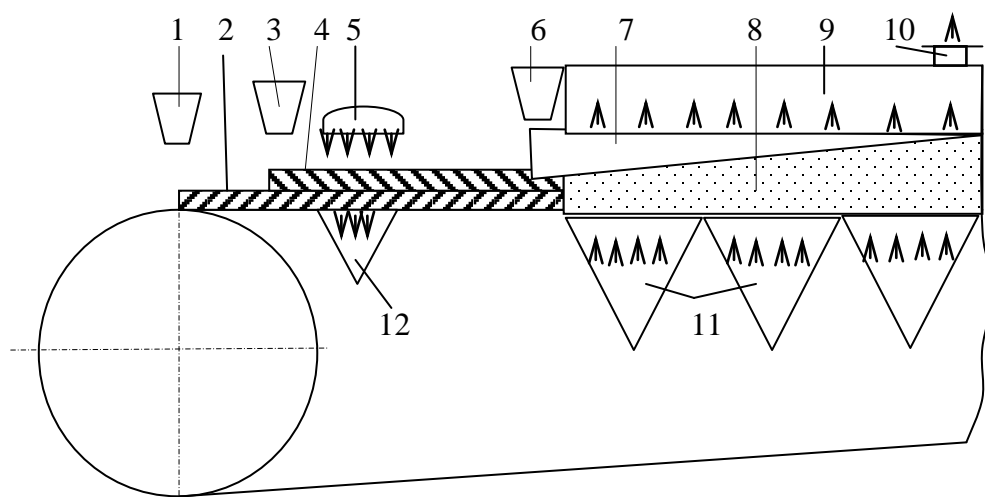


Рис. 2.3. Схема работы дутьевой агломерационной машины: 1 – питатель постели; 2 – слой постели; 3 – питатель зажигательного слоя; 4 – зажигательный слой; 5 – зажигательный горн; 6 – питатель основной шихты; 7 – слой сырой шихты; 8 – слой обожженной шихты; 9 – укрытие верхней части ленты (копаки); 10 – отводящий патрубок обжиговых газов; 11 – дутьевые камеры; 12 – вакуумная камера

Постель приготавливают из оборотного агломерата крупностью 8–15 мм. Зажигательный слой представляет собой мелкую фракцию шихты, которую отделяют на грохоте перед загрузкой шихты на агломерационную машину. Зажигательный горн с газовыми горелками расположен между питателями зажигательного слоя и основной шихты, под ним находится одна вакуумная камера. На зажженный слой загружают основную массу шихты, при этом меняется направление дутья, нижний горячий слой поджигает шихту, и ее горение перемещается снизу вверх.

Агломерационные машины с дутьем имеют в 2 раза большую удельную производительность (13–18 т/(м<sup>2</sup>·сут)), устраняют припекание шихты к колосникам, что увеличивает их срок службы, позволяют повысить степень использования серы из газов до 85–90 %, в дутьевых машинах возможно обжигать шихту с более высоким содержанием свинца, так как исключается попадание образующегося при обжиге металлического свинца в дутьевые камеры.

За последние годы в развитии свинцового производства наблюдается увеличение единичной мощности агломерационных машин с 75 до 90 м<sup>2</sup>, так, на заводе «Геркулениум» (США) установлены машины площадью около 97 м<sup>2</sup>. Одна из наиболее крупных агломашин с площадью спекания 132 м<sup>2</sup> работает на заводе «Эйвонмаут» (Великобритания). Фирма «Лурги» (ФРГ) разработала конструкцию агломерационной машины площадью спекания 200 м<sup>2</sup>.

Стремление интенсифицировать процесс выгорания серы из шихты привело к мысли о возможности обогащения воздуха, подаваемого на агломашину, кислородом. Исследованиями было установлено оптимальное содержание кислорода в дутье – 23,5–24,0 %. При этом производительность аг-

ломашины по годному агломерату повысилось на 20–25 % и содержание сернистого ангидрида в газах возросло с 5,3 до 6,8 %. Более высокая концентрация кислорода в дутье снижает производительность машины вследствие быстрого роста температуры в зоне окисления сульфидов и образования большого количества жидкой фазы, затрудняющей выгорание серы.

Повышение производительности агломашины при использовании воздуха, обогащенного кислородом подтверждено на ряде заводов – Чимкентском (Казахстан), «Ист-Хелена» (США), «Хобокен» (Бельгия).

Важное значение для свинцовой промышленности имеет утилизация серы из бедных по содержанию  $\text{SO}_2$  газов. С бедными газами уносятся тысячи тонн серы.

На большинстве заводов мира утилизация серы при обжиге свинцовых концентратов не превышает 40 %. На производство серной кислоты обычно направляют газы с содержанием сернистого ангидрида не менее 3,5 %. Газы камер зажигания и хвостовой части машин, содержащие 0,5–1,0 %  $\text{SO}_2$ , выбрасываются в атмосферу. Предельно допустимые концентрации  $\text{SO}_2$  в отходящих газах – 0,001 г/м<sup>3</sup>. Выбросы газов с содержанием  $\text{SO}_2$  0,5–1,0 % приводят к сильному загрязнению воздушного бассейна вокруг металлургического предприятия. Кроме того, сама сера, содержащаяся в обжиговых газах, представляет большую ценность.

Утилизация серы из бедных обжиговых газов на различных заводах осуществляется разными способами. На болгарском свинцовом заводе эти газы направляются на нейтрализацию содой с получением в качестве товарного продукта соли  $\text{NaHSO}_3$  (бисульфита натрия). На канадском заводе «Трейл» утилизация агломерационных газов, содержащих 2–2,5 %  $\text{SO}_2$ , проводится с помощью адсорбции их аммиаком и последующим разложением сульфата аммония для получения богатых по сернистому ангидриду газов, которые используются для производства серной кислоты.

### **2.3. Шахтная плавка свинцового агломерата**

Восстановительная плавка – это наиболее распространенный процесс получения свинца. Она характеризуется универсальностью и высокими технико-экономическими показателями.

Цели восстановительной плавки свинцового агломерата:

- получить максимальное количество свинца в виде чернового металла, содержащего золото, серебро, медь, висмут, сурьму, мышьяк, олово, теллур;
- ошлаковать пустую породу и перевести в шлак максимальное количество цинка.

В настоящее время на большинстве свинцовых заводов восстановительную плавку проводят в шахтных печах (рис. 2.4), так как в ней легко создать и регулировать восстановительную атмосферу.

Исходными материалами для плавки являются свинцовый агломерат, кокс и воздух. Агломерат содержит свинец, сопутствующие металлы (медь, цинк, золото, серебро, висмут и т.д.) и все необходимые компоненты для об-

разования шлака. Загрузка агломерата и кокса в печь осуществляется полойно (рис. 2.4). В нижней части печи (горне) скапливаются жидкие продукты плавки: черновой свинец, штейн, шлак. Выше слоя шлака расположен столб шихты, нижняя часть которого (0,5–1,0 м) состоит из раскаленного кокса (фокус печи). Для горения кокса через фурмы в печь подают сжатый воздух. В результате интенсивного горения кокса температура в фокусе печи достигает 1 500 °С. Раскаленные печные газы, проходя через столб шихты, нагревают ее и участвуют в реакциях восстановления окисленных соединений свинца и других металлов. На выходе из печи (в колошнике) газы имеют температуру 200–400 °С.

Столб шихты (4–6 м) по мере выгорания кокса и выплавления продуктов плавки медленно опускается вниз (около 1 м/ч) и его пополняют очередными загрузками агломерата и кокса.

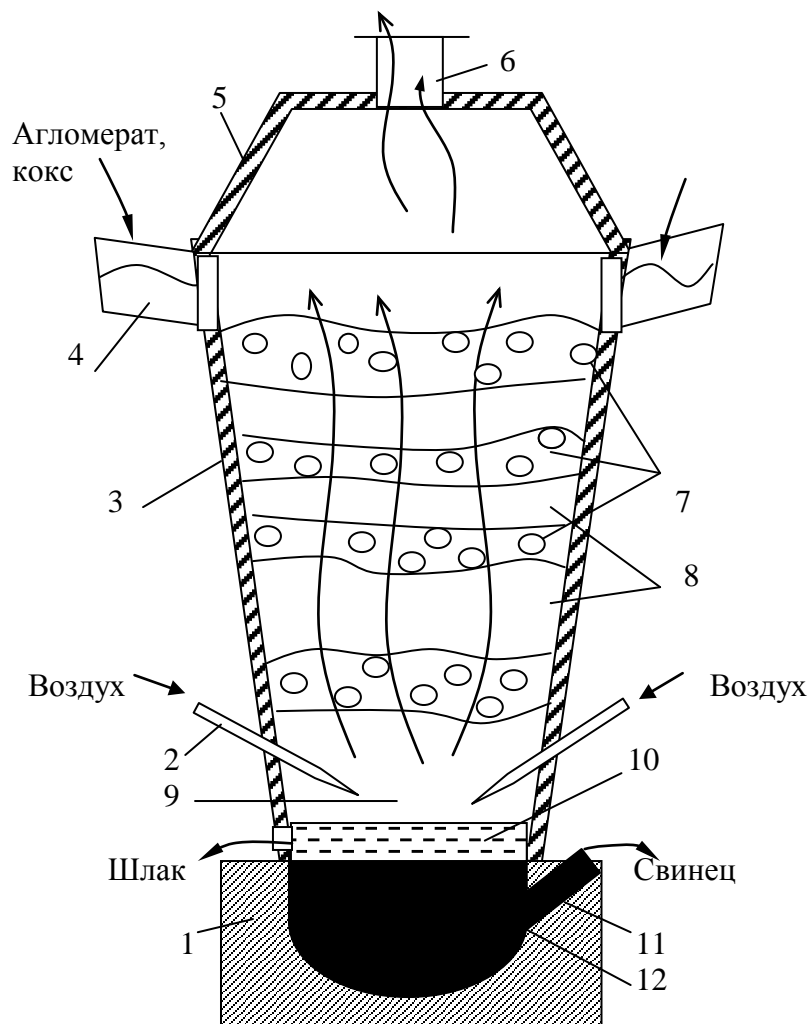


Рис. 2.4. Схема шахтной печи свинцовой плавки: 1 – горн; 2 – фурмы; 3 – шахта печи; 4 – загрузочные люки; 5 – колошник; 6 – газоход; 7 – агломерат; 8 – кокс; 9 – фокус печи; 10 – шлак; 11 – сифон для выпуска свинца; 12 – свинец

Жидкие продукты плавки стекают вниз и собираются во внутреннем горне, где вследствие разности плотностей расслаиваются и выпускаются из печи по мере накопления.

### 2.3.1. Химизм процесса шахтной восстановительной плавки

Кокс, загружаемый в печь, играет роль топлива и роль восстановителя. Сжигание кокса является основным процессом в шахтной плавке, влияющим на состав газовой фазы и удельную производительность печи.

В области фурм кокс сгорает по реакциям



Горячие газы, поднимаясь вверх, нагревают шихту,  $\text{CO}_2$  взаимодействуют с раскаленным коксом по реакции Будуара:



Образующийся по реакции (2.46) оксид углерода (CO) является основным восстановителем в шахтной печи. Восстановление оксидов металлов оксидом углерода происходит в результате протекания реакции:



Реакция обратима. В зависимости от условий, в которых протекает реакция, может происходить либо восстановление оксида металла оксидом углерода, либо окисление металла диоксидом углерода  $\text{CO}_2$ .

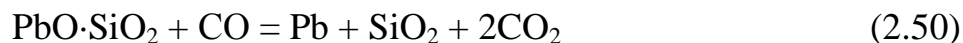
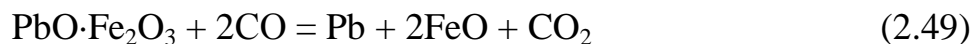
Направление протекания реакции в условиях плавки зависит от состава газовой фазы в печи. Для восстановления различных оксидов металлов необходимы различные концентрации оксида углерода и температуры.

При восстановительной плавке желательно максимально восстановить свинец, но не восстанавливать цинк до металла, так как он возгоняется, в верхней части печи окисляется и образует тугоплавкие настывы.

Нежелательно восстанавливать до металла и железо, т.к. оно с углеродом кокса может образовать тугоплавкий чугуи и настывы в нижней части печи.

Для селективного восстановления свинца, без восстановления цинка и железа в печи создается определенная восстановительная атмосфера (не бо-

лее 60 % CO). В этих условиях происходит восстановление оксидных соединений свинца по реакциям



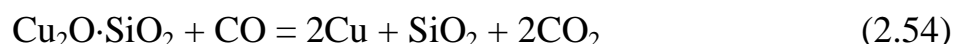
Сульфат свинца интенсивно восстанавливается оксидом углерода до сульфида при 550 °С по реакции



Сульфид свинца в условиях восстановительной шахтной плавки практически не восстанавливается и переходит в штейн.

Прямое извлечение свинца в черновой металл при шахтной восстановительной плавке составляет 90–93 %.

При плавке свинцового агломерата вместе со свинцом восстанавливаются окисленные соединения меди, мышьяка, сурьмы, висмута и других цветных металлов. Эти элементы растворяются в расплавленном свинце, образуя черновой металл:



Если в агломерате оставлено много серы, то оксид меди реагирует с сульфидами других металлов по реакциям





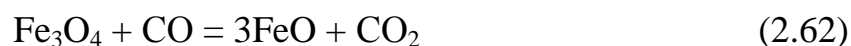
Металлическая медь также взаимодействует с сульфидами других металлов:



и при плавке образуется сплав сульфидов меди, железа, свинца – штейн. Медь при плавке с получением штейна на 70–80 % переходит в штейн, при безштейновой плавке на 85 % переходит в свинец.

При температуре 1 100 °С начинается процесс образования жидкого шлака, оканчивающийся полным расплавлением шихты. В шлак переходят оксиды кальция, кремния, алюминия, магния.

При восстановительной свинцовой плавке высшие оксиды железа восстанавливаются до FeO, который в присутствии кремнезема легко образует силикаты ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ):



Силикаты железа составляют основу шлакового расплава свинцовой шахтной плавки.

Окисленные соединения цинка трудновосстановимы. Для их восстановления требуется сильно восстановительная атмосфера и высокая температура. Поэтому большая часть цинка в виде оксида и силиката переходит в шлак, растворяясь в нем. Цинк концентрируется в шлаке со степенью извлечения до 90 %.

Благородные металлы на 98–99 % извлекаются в черновой свинец. В случае получения в процессе плавки шпейзы, часть благородных металлов теряется с ней, особенно это касается золота.

### 2.3.2. Продукты шахтной восстановительной плавки

Продуктами шахтной восстановительной плавки являются черновой свинец, шлак, штейн, шпейза и пыль.

Жидкие продукты плавки скапливаются в горне печи. Вследствие различия в объемных массах и малой взаимной растворимости в горне шахтной печи образуется три четко разграниченных слоя: нижний слой – черновой свинец, средний – штейн и верхний – шлак.

Черновой свинец, получаемый при плавке свинцовых концентратов, всегда содержит примеси: медь, сурьму, мышьяк, олово, висмут, благородные металлы и другие элементы. В черновом свинце может содержаться, %: 92–98 Pb; 1–5 Cu; 0,5–2 As; 0,5–2 Sb; 0,1–0,2 Bi; 0,01–0,05 Te; 1 000–1 500 г/т Ag; 50–100 г/т Au. Общее содержание примесей достигает от 2 до 10 %.

Шлак представляет собой многокомпонентный расплав, формирующийся из оксидов пустой породы и специально вводимых флюсов. Шлак служит для отделения компонентов пустой породы от черного свинца и других ценных продуктов плавки (штейна и шпейзы). Шлаки свинцовой плавки должны иметь температуру плавления 1 100–1 150 °С, вязкость при 1 200 °С – около 0,5 Па·с, плотность – не более 3,5–3,8 г/см<sup>3</sup>. Шлаки с такими свойствами содержат, %: 20–30 SiO<sub>2</sub>; 30–40 FeO; 10–18 CaO. Важной особенностью шлаков свинцовой плавки является наличие в них окиси цинка – 5–25 %. Сумма компонентов SiO<sub>2</sub>, FeO, CaO и ZnO в шлаке может достигать 90 % и даже более.

Со шлаками шахтной плавки теряется 2–3 % свинца. На 60–75 % свинец в шлаке присутствует в металлическом состоянии, на 8–10 % – в виде сульфида и на 15–20 % – в виде окисленных соединений (силикатов, ферритов).

Штейн свинцового производства включает сульфиды железа, свинца, меди и цинка. Во всех медно–свинцовых штейнах присутствуют растворенные металлы: свинец, медь, железо, серебро, золото. В зависимости от характера сырья и принятой технологии получают медно–свинцовые штейны различного состава, %: 7–40 Cu, 16–45 Fe, 20–25 S, 8–17 Pb.

Штейн – нежелательный продукт плавки, так как для переработки его с целью извлечения меди, свинца и благородных металлов необходимы сложные дополнительные переделы, сопряженные с затратами топлива, материалов и с потерями металлов. Плавка с получением штейна особенно нежелательна, если в свинцовых концентратах содержится много цинка. При плавке сульфид цинка распределяется между штейном и шлаком, затрудняя разделение этих продуктов. Плавку с образованием штейна ведут в том случае, если в агломерате содержание меди более 2–3 %.

Шпейза – более тугоплавкая и тяжелая, чем штейн. Она размещается в горне печи между свинцом и штейном. Отделение и переработка шпейз сопряжена с большими трудностями. Она образуется редко, если мышьяк и сурьма недостаточно полно удалены при обжиге. Состав шпейз колеблется в пределах, %: 2–15 Pb; 2–34 Cu; 20–50 Fe; 18–30 As; 1–6 Sb; 0,001–0,01 Au; 0,015–0,2 Ag.

Пыли свинцового производства – ценное полиметаллическое сырье. В процессе шахтной восстановительной плавки в пыли переходит до 70 % Tl, 55 % Se, 40–50 % Te, около 25 % In, а также значительная часть кадмия, германия и других ценных компонентов сырья. Средний состав пылей шахтной печи, %: 45–55 свинца; 10–20 цинка; 2–3 кадмия; 0,3–3 мышьяка; 0,03–0,5 селена; 0,04–0,2 теллура; 0,005–0,02 таллия; 0,002–0,02 индия; 0,005–0,01 германия; 3–7 серы.

#### 2.3.3. Практика шахтной свинцовой плавки

Шахтная печь представляет собой агрегат с вертикальным рабочим пространством, в которое сверху загружают специально подготовленную шихту и кокс, а снизу через фурмы вдувают воздух. В шахте происходит нагрев и расплавление шихты, сопровождаемое химическими реакциями, в результате чего получают черновой металл и шлак, а иногда штейн и шпейза.

Шахтная печь свинцовой плавки (рис. 2.5) состоит из следующих основных частей: внутреннего горна с сифонами, шахты с фурмами, колошника с загрузочным устройством, отстойника. Внутренний горн расположен на массивном бетонном фундаменте. Стены горна толщиной 600–800 мм выложены из огнеупорного кирпича. Кладка горна заключена в плотный стальной сварной кожух, стянутый металлическими тягами. По длине и ширине горн соответствует размерам печи в области фурм.

Горн постоянно заполнен расплавом. В нижней его части собирается свинец, а в верхней – шлак. Свинец из горна выпускают непрерывно через сифон. Шлак выпускается из внутреннего горна периодически через специальное отверстие (шпур), которое расположено в торце печи немного ниже фурм, или непрерывно через сифон.

Шахта печи выполнена из стальных водоохлаждаемых кессонов. Кессоны делают сварными из котельного железа с толщиной внутренней стенки 10–14 мм и наружной 6–8 мм, расстояние между стенками равно 100–150 мм. В нижнюю часть кессона под напором подается холодная вода, в верхней части кессона вода отводится с температурой 60–70 °С. Обычно шахта печи состоит из двух рядов кессонов.

Кессоны длинных стенок шахты устанавливают обычно под углом 5–7 град к вертикали. Это приводит к расширению верхней части шахты, что способствует снижению скорости отходящих газов и сокращению выноса пыли из печи. Кессоны торцевых стенок всегда устанавливают вертикально. При работе печи на внутренней стороне кессонов образуется корка из застывших продуктов плавки (гарнисаж), предохраняющая кессоны от разрушения.

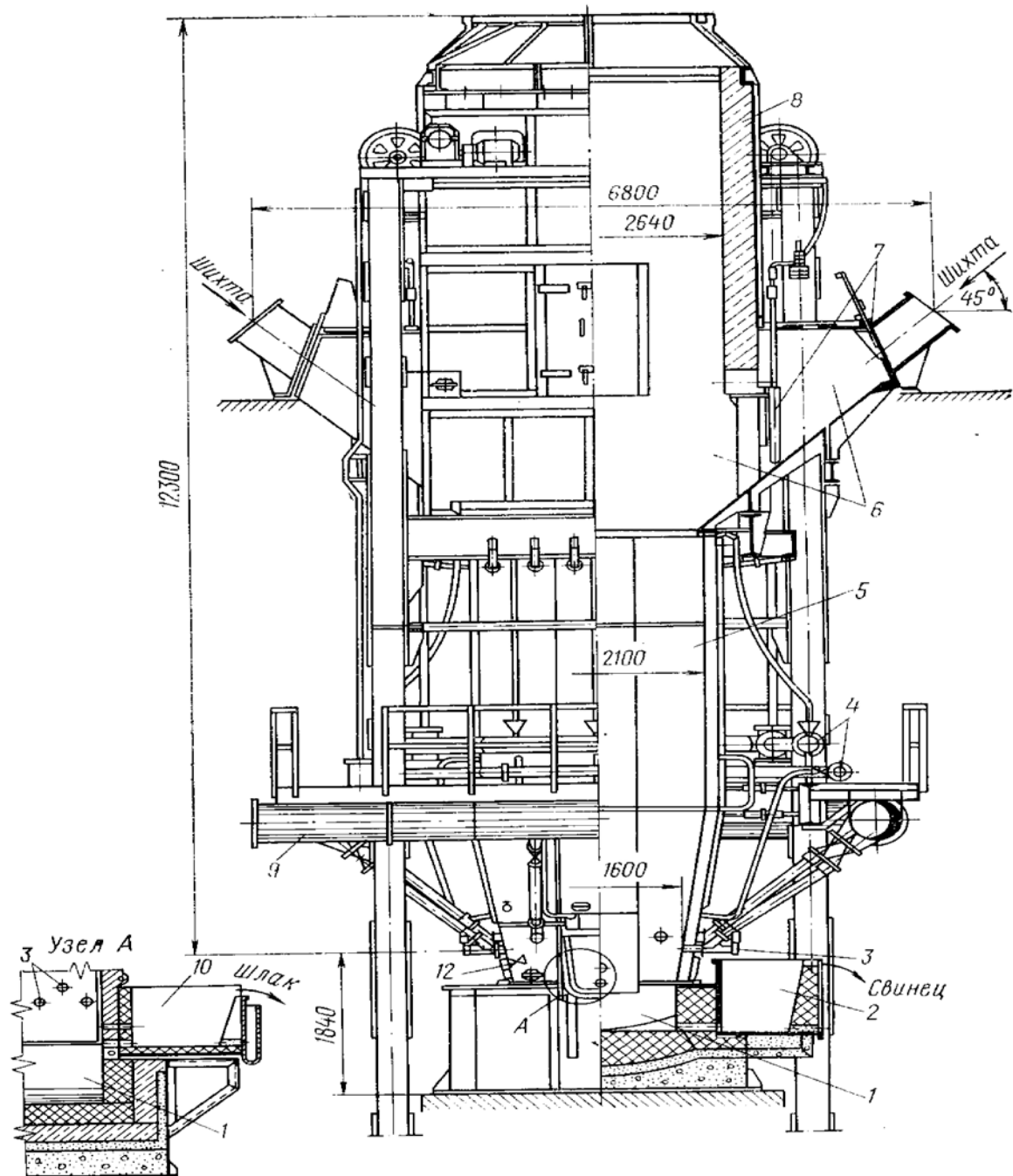


Рис. 2.5. Шахтная печь свинцовой плавки: 1 – горн; 2 – сифон для выпуска чернового свинца; 3 – фурму; 4 – коллекторы системы водяного охлаждения; 5 – шахта печи; 6 – колошник; 7 – загрузочный шибер; 8 – шатер колошника; 9 – коллектор для подвода дутья; 10 – сифон для выпуска шлака

Воздух в печь подают через специальные устройства – фурмы, охлаждаемые водой. Фурменные отверстия в кессоне расположены на высоте 300–400 мм от нижнего его края. Диаметр отверстий равен 100–125 мм. Число фурм в печи достигает 30–40. Воздух подводят к фурмам через кольцевой коллектор,

который соединен с фурмами гибкими рукавами. Расход воздуха (дутья) колеблется в пределах 25–50 м<sup>3</sup>/мин на 1 м<sup>2</sup> площади сечения печи в области фурм. Давление воздуха, вдуваемого в печь, составляет 13–26 кПа, в зависимости от крупности и пористости перерабатываемого материала.

Колошник служит для загрузки шихты и отвода газов из печи. Он представляет собой металлический водоохлаждаемый каркас, заполненный огнеупорным кирпичом. Иногда колошник кессонируют. Загрузку материала в печь производят через окна в колошнике, расположенные вдоль длинных сторон печи (по 3–4 с каждой стороны).

В шахтную печь загружают крупнокусковой материал (20–100 мм). Загрузка идет послойно: слой агломерата, слой кокса, слой агломерата, слой кокса и т.д.

Отходящие из печи газы имеют температуру 200–400 °С и содержат значительное количество пыли (8–17 г/м<sup>3</sup>). После пылеочистки (в циклонах и рукавных фильтрах) их выбрасывают в атмосферу.

Плавку в шахтных печах ведут по двум основным режимам – с высокой сыпью (4–6 м) и с низкой сыпью (2,5–3 м). Под высотой сыпи понимают высоту загруженной в печь шихты от уровня фурм до верха.

Показатели шахтной плавки для различных режимов следующие:

Высота сыпи, м	4–6	2,5–3
Удельная производительность печи, т/(м <sup>2</sup> ·сут)	45–70	60–100
Расход кокса, % от массы шихты	10–13	7,5–10
Расход воздуха на 1т шихты, м <sup>3</sup>	900	1440
Содержание свинца в шлаке, %	До 1	2–3,5
Температура колошниковых газов, °С	100–250	До 600
Выход пыли, % от массы шихты	0,5–2	3–5

Более широкое распространение получила плавка с высокой сыпью. При этом выше прямое извлечение свинца, меньше унос пыли и потери с ней свинца, повышается срок службы печей от одного двух лет, обеспечиваются лучше санитарно-гигиенические условия в цехе. К недостаткам плавки с высокой сыпью следует отнести пониженную удельную производительность печи и повышенный расход кокса.

Для усовершенствований процесса свинцовой плавки в шахтных печах было предложено *использование в качестве дутья воздуха, обогащенного кислородом* до 27–30 % и подогретого до 400–450 °С.

В настоящее время это широко применяется в отечественной и мировой практике и позволяет на 15–20 % повысить удельную производительность шахтных печей, снизить расход кокса (на 10–15 %) и флюсов (на 40–60 %) и, как следствие, сократить выход шлака (на 30–40 %), а значит, и потери с ним свинца.

*Применение печей сложного профиля с двумя рядами фурм (рис. 2.6)* позволит увеличить время пребывания шихты в атмосфере восстановитель-

ных газов, в результате этого полнее происходят химические процессы, и, как следствие, снижается расход кокса на 6–10 % и увеличивается извлечение свинца на 0,5–0,7 %; кроме того, в таких печах воздух и газы распределяются более равномерно, сокращается скорость их движения, уменьшается пылевынос, сокращается расход кокса и увеличивается проплав печи, который составляет 70–100 т/м<sup>2</sup>сут по сечению нижних фурм.

Впервые печь такого типа была построена в 1935 г. на заводе «Порт-Пири» (Австралия). В 50-х гг. печи сложного профиля начали эксплуатировать в Западной Европе на заводах: «Нуайель-Годо» (Франция), «Хобокен» (Бельгия), «Ла-Пертусола» (Италия), «Лауриум» (Греция). В 1966–1969 гг. аналогичные печи были построены в США на заводах «Геркулениум», «Бьюик», «Гловер» и «Ист-Халена», а также на Чимкентском свинцовом заводе.

Ширина такой печи в области нижнего ряда фурм составляет 1,6 м, а в области верхнего ряда – 3 м. Расстояние между верхним и нижним рядами фурм составляет около 1 м. Давление дутья в нижнем ряду составляет 9,8–19,6 кПа, в верхнем ряду – 2,5–2,9 кПа. Такое расположение фурм способствует равномерному прохождению газов через слой шихты по всему сечению печи. Колошник печей переменного сечения открытый, и газы отсасываются через газозаборное устройство, опущенное в шихту.

В целях *снижения расхода кокса* ведутся исследования по *замене его природным газом*. Природный газ обладает рядом преимуществ по сравнению с твердым и жидким топливом. Газ просто и легко транспортируется к потребителю. Его легче смешивать с окислителем, что дает возможность сжигать газ с меньшим избытком воздуха и поэтому эффективнее и экономичнее.

Исследования по замене кокса природным газом показали, что при полной замене кокса природным газом трудно обеспечить необходимую восстановительную атмосферу в печи. При безкоксовой плавке не происходит регенерации оксида углерода, как основного восстановителя, по реакции Будаара (2.46).

Хорошие результаты были достигнуты при частичной замене кокса природным газом, с одновременным подогревом дутья. Исследования показали, что при подогреве дутья природным газом до 650 °С печь устойчиво работала с удельным расходом кокса на 25 % меньше, чем с холодным дутьем, при этом производительность печи была на 6–10 % выше. Температура колошниковых газов снизилась на 160 °С. Однако содержание свинца в шлаке в этом случае повысилось. Опытные плавки с нагретым дутьем и при снижении расхода кокса не более чем на 20 % от обычного расхода позволили получить шлаки при плавке с меньшим содержанием свинца, чем при плавке на холодном дутье.

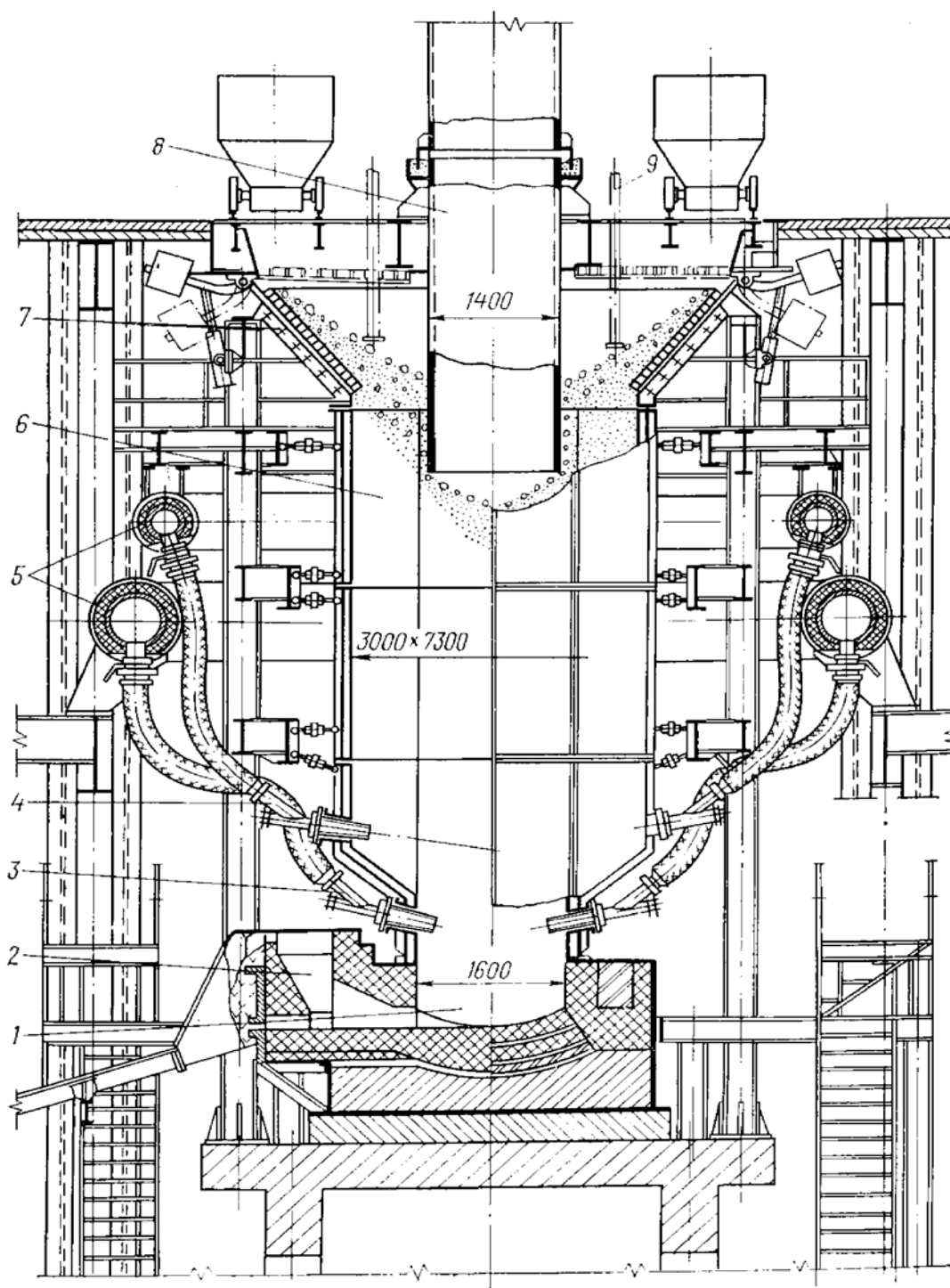


Рис. 2.6. Шахтная печь переменного сечения: 1 – горн; 2 – сифон для выпуска свинца; 3 – нижний ряд фурм; 4 – верхний ряд фурм; 5 – коллекторы дутья; 6 – шахта; 7 – колошник; 8 – газозаборное устройство; 9 – уровнемер

В результате длительных испытаний при плавке свинцового агломерата в шахтных печах с дутьем, нагретым природным газом, были установлены следующие оптимальные условия плавки: температура дутья – 620–700 °С,

удельный расход кокса – 11,5 %, расход природного газа на нагрев воздуха – 300 м<sup>3</sup>/ч, суммарный расход условного топлива – 13,8 %, удельная производительность – 47 т/ м<sup>2</sup>сут, содержание свинца в шлаке – 1,5 %.

Показатели плавки с холодным дутьем характеризуются следующими цифрами: удельный расход кокса 15–16 %, производительность печи – 32–40 т/м<sup>2</sup>сут, содержание свинца в шлаке 1,5–2,0 %.

При оптимальных условиях плавки с нагретым дутьем расход кокса снизился на 20 %, экономия суммарного расхода топлива (кокса и природного газа) составила 5,4 % и, в результате, экономия на стоимости топлива – 14,5 %.

### 2.4. Переработка промпродуктов плавильного передела

Прямое извлечение свинца в черновой металл при шахтной восстановительной плавке составляет 90–93 %, а с учетом переработки всех промпродуктов (шлаков, штейнов, шпейзы, пыли) достигает 97–98 %. Кроме свинца, промпродукты содержат значительное количество ценных металлов, извлечение которых повышает комплексность использования сырья и снижает себестоимость основного металла – свинца.

Медь при плавке с получением штейна на 70–80 % переходит в штейн, при безштейновой плаке на 85 % переходит в свинец. Цинк концентрируется в шлаке со степенью извлечения до 90 %. Благородные металлы на 98–99 % извлекаются в черновой свинец.

#### 2.4.1. Переработка шлаков свинцовой плавки

В шлаки при шахтной плавки переходит более 80 % цинка, 20 % меди, 2–3 % свинца, а также германий (90 %), индий (45 %), таллий (55 %), теллур (30 %), селен (30 %), кадмий, олово и благородные металлы. Шлак, получаемый при плавке, содержит ценных металлов, %: 5–25 Zn; 1,5–2 Pb; 0,3–0,6 Cu; 0,05–0,1 Cd; 10–30 г/т Ag, редкие металлы.

Шлаки свинцовой плавки можно перерабатывать фьюмингованием, вельцеванием и электроплавкой.

В настоящее время наибольшее распространение получил **метод фьюмингования**, так как он обеспечивает высокое извлечение металлов в соответствующие продукты, высокую производительность оборудования, небольшой расход угля или природного газа и возможность безотвальной технологии переработки шлаков.

Процесс фьюмингования заключается в продувке расплавленного шлака воздухом в смеси с восстановителем (угольной пылью или природным газом). В восстановительной среде при температуре 1 200–1 300 °С оксиды цинка, свинца и других летучих металлов восстанавливаются, их пары возгоняются в газовую фазу.



Процесс осуществляют в печи шахтного типа прямоугольного сечения с полностью кессонированными водоохлаждаемыми стенками (рис. 2.7). Размеры печи: ширина – 1,2–2,4 м, длина – 2–9 м, высота – 7–9 м. Площадь сечения в области фурм – 3–24 м<sup>2</sup>. Под печи сделан из чугунных плит, охлаждаемых с помощью залитых в чугун трубок, по которым циркулирует вода. Стенки газоходов чугунные с залитыми стальными змеевиками. На внутренней стороне кессонов для удержания на их поверхности гарнисажа наварены в шахматном порядке штыри.

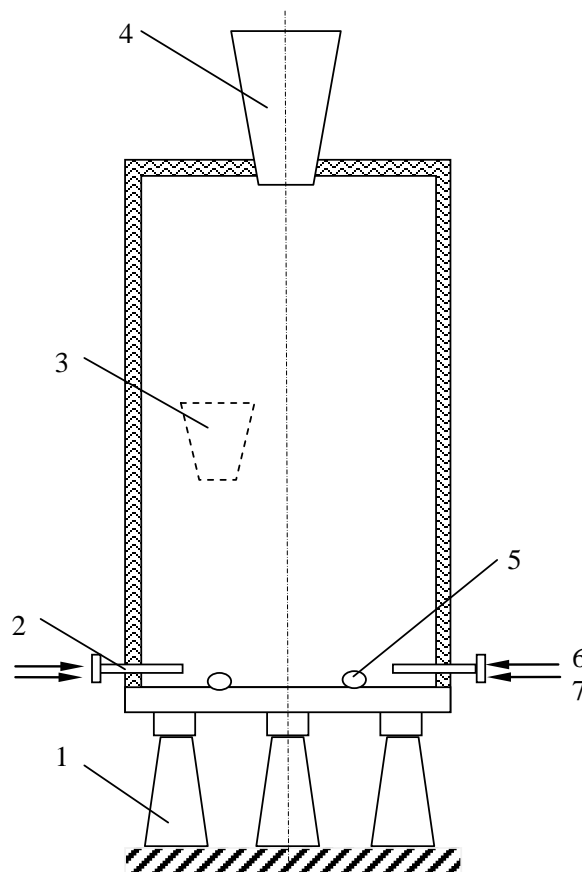


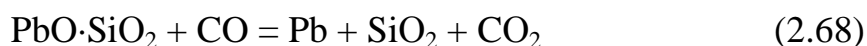
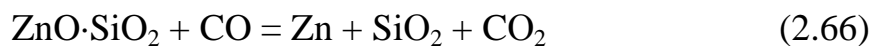
Рис. 2.7. Схема фьюминг-печи: 1 – опоры основания печи; 2 – фурмы; 3 – заливочное окно; 4 – загрузочная воронка; 5 – выпускные отверстия; 6 – ввод воздуха; 7 – ввод углевоздушной смеси

На каждой длинной стороне печи установлены от 11 до 36 фурм (диаметром 55–100 мм) в зависимости от размеров печи. Каждая фурма имеет два ввода: для смеси воздуха с восстановителем и для вторичного воздуха.

Фьюмингование проводят периодически. Процесс включает четыре стадии: заливка шлака, разогрев его, восстановление и отгонку, выпуск шлака. Масса загрузки шлака в печь в зависимости от ее размеров составляет 35–90 т.

После заполнения ванны фьюминг-печи до уровня 0,9–1,6 м шлак продувают сначала сжатым воздухом, а затем угольной пылью. Температуру шлака регулируют, меняя соотношение воздух – угольная пыль. На стадии разогрева шлака подают воздух в количестве 80–100 % от необходимого для полного сгорания угля. При этом расплавляются все твердые частица шлака и температура в печи повышается до 1 200 °С. На стадии восстановления в ванну шлака вдувают углевоздушную смесь с недостатком воздуха (60–75 %)

для создания в печи сильно восстановительной атмосферы (около 80 % CO). В этих условиях протекают реакции



Восстановление оксида железа способствует полноте отгонки цинка и свинца:



В пространстве над жидкой ванной и в газоходе пары металлов вновь окисляются кислородом воздуха:



Образовавшиеся оксиды в виде пыли уносятся газами из печи и улавливаются в рукавных фильтрах.

Снижение концентрации цинка в шлаке по мере его отгонки обуславливает замедление процесса. Поэтому в конце фьюмингования целесообразно повышать концентрацию CO в газовой фазе и температуру шлака. Повышение температуры с 1 200 до 1 300 °С интенсифицирует отгонку цинка в 2 раза, а повышение концентрации CO с 75 до 85 % – в 3–4 раза.

Фьюмингование шлака ведут обычно 2-3 ч. Расход угольной пыли достигает 20–25 % от массы шлака. За это время из шлака извлекают 90–94 % цинка, 95–97 % свинца, 98 % кадмия, 95 % редких металлов (индий, германий, таллий, теллур, селен). Остаточное содержание цинка в шлаке составляет 2–3 %, свинца – 0,05–0,1 %.

Медь и благородные металлы при фьюминговании остаются в шлаке, что является одним из недостатков процесса. Для их извлечения рекоменду-

ется обрабатывать жидкие шлаки после фьюмингования сульфидами в присутствии восстановителя с целью выделения меди, серебра и золота в штейн или сплав.

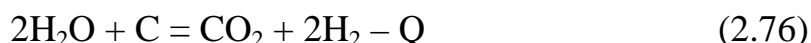
С целью интенсификации процесса фьюмингования шлаков были проведены исследования по использованию воздуха, обогащенного кислородом, подогретого дутья, металлургических восстановителей и испытано фьюмингование шлаков с применением паровоздушного дутья.

При фьюминговании шлаков свинцовой плавки с применением воздуха, обогащенного кислородом до 25–28 %, обеспечивается увеличение производительности фьюминг–установки на 45–50 %. При этом расход угольной пыли снижается на 15–20 %, извлечение цинка в возгоны увеличивается на 5–8 %. Интенсифицирующее действие кислорода объясняется снижением объема газовой фазы, за счет сокращения количества азота в ней, а также увеличением температуры в шлаковом расплаве. Подогрев дутья также обеспечивает повышение температуры процесса, интенсифицируя горение угольной пыли и процесс восстановления оксида цинка.

Определенный интерес представляют способы усовершенствования процесса фьюмингования шлаков путем использования в качестве восстановителя таких элементов как железо, марганец, кремний, алюминий.

Железо – наиболее доступный и дешевый восстановитель. Его можно использовать в виде стружки, магнитного концентрата от обогащения клинкера и других продуктов. Промышленные испытания показали, что использование железа в качестве восстановителя позволяют интенсифицировать отгонку цинка из шлака в 1,5–1,8 раза.

Применение паровоздушного дутья при фьюминговании повышает восстановительную способность газа за счет разложения водяного пара под действием углерода при температуре 1 200–1 300 °С по реакциям



Совместная подача пара и кислорода в дутье повышает извлечение цинка из шлака на 4–5 %. При подаче дутья во фьюминг–печь с содержанием паров воды до 7 % можно увеличить производительность фьюминг–печи в 1,5 раза. Это достигается в результате того, что в присутствии паров воды по вышеприведенным реакциям выделяется водород, который при заданных температурах процесса является более эффективным восстановителем, чем оксид углерода. Тепловой эффект реакции взаимодействия паров воды с углеродом эндотермический, и поэтому для поддержания необходимой температуры следует обогащать дутье кислородом.

Существенным недостатком процесса фьюмингования шлаков является использование угольной пыли. Применение угольной пыли требует строительства и эксплуатации дорогих и взрывоопасных установок для размолла и сушки угля, транспортировки пыли и дозирования ее при подаче в печь. Уголь-

ная пыль в шлаковой ванне сгорает не полностью. Механический вынос ее достигает 25 % от общего расхода. Это усложняет утилизацию тепла отходящих из печи газов, улавливание и последующую переработку возгонов.

Были проведены исследования как у нас в стране, так и за рубежом по фьюмингованию шлаков с применением природного газа. Исследования по осуществлению процесса фьюмингования шлаков с продувкой через шлак смеси воздуха с природным газом показали, что в этом случае шлак превращается в тестообразную массу, барботаж газов прекращается, шлак из печи не вытекает. Это происходило вследствие того, что кислород воздуха в первую очередь окислял оксид железа шлака по реакции



а не взаимодействовал с метаном и шлак насыщался магнетитом, который делал шлак вязким и тугоплавким.

Лучшие результаты по фьюмингованию шлаков свинцовой плавки получаются с применением вместе с природным газом воздуха, нагретого до 550–600 °С, обогащенного кислородом до 32 % и с добавкой к шлаку твердого угля. Тогда можно получить извлечение цинка в возгоны 85–90 % и уменьшить продолжительность процесса вдвое, по сравнению с воздушным дутьем и с использованием угольной пыли, и при этом сокращается удельный расход условного топлива на 20 %.

В Гинцветмете и на некоторых отечественных предприятиях проводили испытания по использованию газа, предварительно сожженного в специальных топках, и подаче горячих восстановительных газов с заданным содержанием CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и прочих компонентов.

Состав газовой фазы, выходящей из топок предварительного сжигания, зависит от коэффициента избытка воздуха. Восстановительные характеристики газовой фазы, а также температуру в ванне печи (от 1 150 до 1 350 °С) можно регулировать в широких пределах, изменяя соотношение воздух – топливо.

**Процесс вельцевания** предназначен для переработки твердых шлаков. Для осуществления процесса шлаки измельчают до крупности 0,3–0,5 мм и смешивают с коксом. Шихту подают в трубчатую вращающуюся печь, где при температуре 1 100–1 200 °С оксиды цинка, кадмия и других металлов восстанавливаются печными газами и сразу же испаряются. Восстановленные металлы в потоке печных газов снова окисляются и улавливаются в системе пылеочистки газов, в виде возгонов (вельц-оксидов).

Химизм процесса вельцевания шлаков аналогичен химизму процесса фьюмингования шлаков (реакции (2.64)–(2.74)).

**Трубчатая вращающаяся печь** (рис. 2.8) имеет длину 41–90 м и диаметр 2,6–4,5 м. Стальной барабан, внутри футерованный огнеупорным кирпичом, расположен под углом 3–5° к горизонту, скорость его вращения 1–3 об/мин. Удельная производительность трубчатой печи составляет 0,1–1,2 т/м<sup>3</sup>сут.

В печи реализуется принцип противотока. Верхний торец (головка) печи служит для загрузки материала, нижний – разгрузочный. С нижнего разгрузочного торца (головки) подают воздух напорным вентилятором. Обжиговые газы отводят из верхнего торца печи.

Процесс вельцевания производят в непрерывном потоке. В барабане печи шихта перекачивается по его внутренней поверхности и нагревается за счет горения кокса и тепла экзотермических реакций.

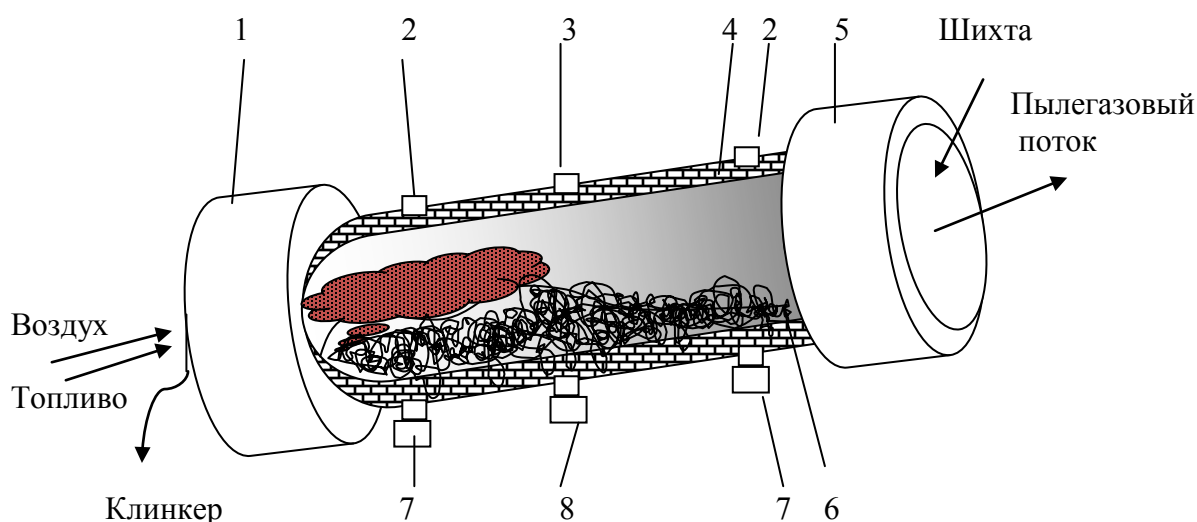


Рис. 2.8. Схема трубчатой вельц-печи: 1 – нижняя головка печи; 2 – опорные бандажи; 3 – венечная шестерня на привод; 4 – корпус печи; 5 – верхняя головка печи; 6 – слой шихты; 7 – опорные ролики; 8 – привод

Для поддержания шихты в сыпучем состоянии в ее состав вводят кокс в количестве 45–55 % от массы шлака. Кокс при вельцевании служит теплоносителем, восстановителем и уплотнителем шихты. Поэтому его вводят почти в десятикратном избытке от теоретически необходимого.

В процессе вельцевания в возгоны извлекается 90–93 % цинка, 90–92 % свинца и 99–99,9 % кадмия. Извлечение в клинкер (остаток переработанной шихты) меди составляет 89–90 %, золота – 95–96 %, серебра – 85–87 %.

Клинкер, выход которого составляет 75–80 %, содержит, %: 0,5–0,8 Zn; 0,3–0,5 Pb; 0,5–0,8 Cu; 15–20 C; а также 200–300 г/т Ag и 0,5–0,8 г/т Au. В случае отсутствия в клинкере меди и благородных металлов его целесообразно использовать в качестве строительного материала.

Выход вельц-оксидов (возгонов) – 20–25 %. Их состав, %: 60–65 Zn; 11–15 Pb; 0,5–1 Cd; 0,5 S. Они направляются в цинковое производство на гидрометаллургическую переработку. В процессе выщелачивания вельц-оксидов цинк и кадмий переходят в сернокислый раствор, а свинец остается в твердом остатке, возвращаемом в свинцовое производство.

К достоинствам процесса вельцевания шлаков можно отнести простоту осуществления процесса, небольшие эксплуатационные затраты, высокое извлечение цинка, кадмия и свинца в возгоны.

К недостаткам процесса относят низкую удельную производительность печи; возможность переработки только твердых шлаков; большой расход кокса; значительный выход газов; получение значительного количества клинкера, переработка которого связана с большими трудностями.

В настоящее время вельцевание – это эффективный процесс для переработки шлаков свинцового производства из отвалов, накопившихся за многие годы.

**Электротермическая переработка шлаков** осуществляется в закрытой [рудно-термической печи](#) и позволяет в одну операцию получить жидкий металлический цинк и отвальный шлак. При электроплавке расплав реагирует с находящимся на его поверхности коксом. При этом протекают химические реакции [\(2.64\)–\(2.72\)](#).

При температуре в печи 1 400 °С, расходе кокса 2–5 % от массы шлака, степень восстановления цинка достигает 80 %. В этих условиях восстанавливается до 25 % железа, содержащегося в шлаке. Восстановленное в расплаве железо образует тугоплавкий сплав – медистый чугун, который способствует образованию настыва в печи.

Впервые электротермия для переработки цинковистых шлаков свинцовой плавки была применена в промышленном масштабе на заводе «Геркулениум» (США) в 1942 г. В 1958 г. на свинцовом заводе «Камиока» (Япония) также начала работать промышленная электропечь.

Шлак шахтной свинцовой плавки перед подачей в возгоночную электропечь подогревают в нагревательной электропечи. В шлаковозгоночной электропечи цинк возгоняется в газовую фазу и уносится в конденсатор. Черновой цинк из конденсатора поступает в отражательную печь, отапливаемую мазутом. Здесь цинк путем ликвации отделяется от основной массы свинца и железа. В ликвационной печи получают товарный цинк следующего состава, %: 98,7 Zn; 1,1 Pb; 0,15 Cd; 0,018 Fe.

Свинец в шлаковозгоночной печи частично восстанавливается до металла, скапливающегося на дне печи, и частично уносится в конденсатор. Черновой свинец из шлаковозгоночной и ликвационной печей направляют на рафинирование.

Отвальный шлак содержит, %: 5-6 Zn; 0,4 Pb; 28 Fe; 19 CaO; 27 SiO<sub>2</sub>. Общее извлечение металлов из шлака при электротермической переработке составляет, %: 77 Zn и 89 Pb. Расход электроэнергии – 865 кВтч/т шлака, расход кокса – 2,1 % от массы шлака.

К достоинствам электротермического способа переработки шлаков свинцовой плавки относят: возможность получения в одну стадию металлического цинка и свинца, штейна и отвального шлака; герметичность используемого оборудования; отсутствие топочных газов; невысокий расход кокса; возможность полной механизации и автоматизации процесса.

**Недостатки электроплавки** – невысокая скорость отгонки цинка; получение цинка низкого качества; образование в печи железистых настывов; высокий расход электроэнергии; сравнительно высокое содержание цинка в отвальном шлаке. Обеспечение более высокой степени очистки шлака от

цинка приводит к восстановлению более 30 % железа, содержащегося в шлаке. А это связано с увеличением расхода электроэнергии, обильным настылеобразованием и снижением производительности печи.

### 2.4.2. Переработка медно-свинцового штейна

Одним из продуктов, получаемых в процессе плавки свинцового агломерата, является штейн, который содержит, %: 20–35 Cu; 20–35 Fe; 10–20 Pb; 10–15 Zn; 20–25 S; 0,01–0,03 Se и Te; 150–500 г/т Ag; 15–50 г/т Au.

Основным способом переработки этих штейнов является конвертирование. *Конвертирование* – окислительный процесс, заключающийся в обработке сульфидного расплава кислородсодержащими газами, с целью количественного удаления железа, а также частично или полностью и серы.

Штейн свинцовой плавки содержит в большом количестве свинец и железо, которые при конвертировании образуют много шлака, снижая производительность конвертера и увеличивая потери меди с ним. Поэтому перед конвертированием медно-свинцовые штейны подвергают концентрационной (сократительной) плавке в шахтных или электрических печах.

Плавка штейна в шахтной печи осуществляется при режимах, близких к режимам шахтной плавки свинцового агломерата. На плавку поступают штейн, агломерат, флюсы, кокс и подается воздух.

В процессе плавки в печи создается восстановительная атмосфера и сульфид свинца, присутствующий в штейне, взаимодействует с оксидом свинца агломерата по реакции



В результате плавки получают черновой свинец (86–88 % Pb), обогащенный медью штейн (40–50 % Cu и 5–7 % Pb) и шлак (1–1,5 % Cu; 1–2 % Pb; 14–15 % ZnO; 34–35 % FeO; 25–26 % SiO<sub>2</sub>; 11–13 % CaO).

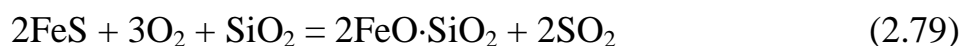
Черновой свинец поступает на рафинирование, штейн – на конвертирование, а шлак – на восстановительную шахтную плавку свинцового агломерата в качестве оборота.

Сократительную плавку штейна в электропечи осуществляют с добавкой магнитной фракции, полученной при обогащении клинкера от вельцевания свинцовых шлаков. Магнитная фракция содержит, %: 70 Fe; 4 Cu; 1 Pb; некоторое количество золота и серебра.

В электропечь заливают горячий штейн из шахтной печи и добавляют магнитную фракцию (около 10 % от массы штейна). В процессе электроплавки штейна с магнитной фракцией, содержащей много металлического железа, протекает реакция (2.72), что позволяет перевести значительную часть свинца из штейна в черновой металл и получить штейн лучшего качества, направляемого на конвертирование.

Конвертирование штейна проводят при температуре 1 200 °С в два периода: сначала ошлакование железа и свинца, затем – получение черновой меди.

В горячий конвертер заливают штейн, продувают его воздухом 5–10 мин. Добавляют кварц из расчета получения шлака с содержанием кремнезема не менее 18–22 %, холодные добавки и продувают штейн еще 45 мин. При этом железо окисляется кислородом воздуха и ошлаковывается с образованием фаялита ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ):



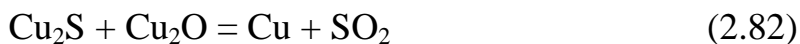
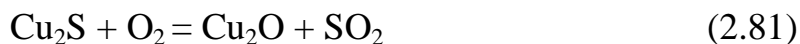
Свинец частично окисляется и шлакуется, частично сульфидируется по реакции:



Пока в конвертере есть сульфид железа, основная масса свинца остается в виде сульфида.

Жидкими продуктами первого периода конвертирования являются шлак и белый штейн. В шлак переходят фаялит, часть свободного кремнезема и оксиды металлов-примесей – свинца, цинка. Медь в шлаке представлена в виде механических потерь в форме  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; ее содержание в шлаке составляет 1,5–2,0 %.

Образовавшийся шлак сливают в ковш, добавляют в конвертер новую порцию штейна и холодных присадок и продолжают продувку, пока не ошлакуются примеси. После слива последней порции шлака проводят второй период конвертирования – получение черновой меди. Для этого через богатый (белый) штейн продувают воздух в количестве для частичного окисления сульфида меди:



Свинец, содержащийся в белом штейне, частично возгоняется в виде оксида ( $\text{PbO}$ ), частично шлакуется при добавке небольшого количества кварца, образуя богатый шлак второго периода конвертирования, содержащий около 40 %  $\text{Cu}$ .

Черновая медь, получаемая в результате второго периода конвертирования, содержит, %: 96  $\text{Cu}$ ; 1–1,5  $\text{Pb}$ ; 0,2–0,3  $\text{Zn}$ ; 0,9–1,2  $\text{As}$ ; 0,05–0,2  $\text{Sb}$ ; 0,07–0,3  $\text{S}$ ; 0,5–0,8  $\text{O}_2$ , а также 3,0–3,5 кг/т  $\text{Ag}$  и 30–50 г/т  $\text{Au}$ . Ее направляют на рафинирование.

Шлак первого периода конвертирования, богатый медью и свинцом, добавляют в шихту агломерации свинцовых концентратов, шлак второго периода отправляют на первую стадию конвертирования штейна.



Прямое извлечение меди при конвертировании составляет 83–86 %, а с учетом возврата шлака второго периода конвертирования – 95–96 %. Свинец распределяется по продуктам конвертирования: 40–45 % – в шлак, 50–55 % – в возгоны, 0,5 % – в черновую медь. До 85 % цинка переходит в шлак, а 15–20 % – в возгоны.

Конвертерная пыль – ценное полиметаллическое сырье, содержащее, %: 50–51 Pb; 6–10 Zn; 1,5–1,7 Cu; 0,02–0,2 Cd; 12–22 As; 0,8–1,0 Se.

Процесс конвертирования осуществляют в [конвертерах горизонтально-го типа](#) емкостью по меди от 8 до 75 т. Он представляет собой цилиндрическую емкость, опирающуюся с помощью опорных бандажей на ролики. Для заливки штейна, загрузки флюсов и холодных материалов, слива расплава и удаления газов в верхней части цилиндрической поверхности корпуса имеется горловина. Поворот конвертера вокруг горизонтальной оси осуществляется от электродвигателя через редуктор и открытую зубчатую пару, в которую входит зубчатый венец, охватывающий корпус, и ведущая шестерня.

Воздух в конвертер поступает от воздуходувной машины по трубопроводу в расплав через фурмы. Количество и диаметр фурм определяется размерами конвертера.

Бочка конвертера изготовлена из листовой стали и изнутри футерована огнеупорным кирпичом (хромомгнезит, периклазошпинелид, магнезит). Горловина конвертера закрыта водоохлаждаемым напыльником для отвода отходящих газов. Транспортировку расплавов от конвертера осуществляют ковшами.

### 2.4.3. Переработка шпейзы

Шпейза при свинцовой плавке образуется редко, если мышьяк и сурьма недостаточно полно удалены при обжиге. Она содержит, %: 2–15 Pb; 2–34 Cu; 20–50 Fe; 18–30 As; 1–6 Sb; 0,001–0,01 Au; 0,015–0,2 Ag.

Размещается шпейза в горне печи между свинцом и штейном, часто не имея четких границ со штейном. Отделение и переработка шпейз сопряжены с большими трудностями.

Наиболее рациональный способ переработки медно-свинцовой шпейзы – конвертирование ее совместно со штейном. При конвертировании шпейзы извлекают в черновой металл 95 % Cu, практически полностью золото и серебро. В пыль переходят мышьяк, сурьма и до 80 % Pb. При последующей электроплавке конвертерных пылей мышьяк и сурьма образует свинцово-мышьяковистый сплав.

Другой способ переработки шпейзы – это окислительный обжиг и последующая плавка с добавкой кремнезема. При окислительном обжиге отгоняется значительное количество мышьяка и сурьмы в виде  $As_2O_3$  и  $Sb_2O_3$ .

При плавке обожженной шпейзы в отражательной печи с добавкой кремнезема получают черновую медь, в которую извлекаются благородные металлы и шлак. В шлак переходят железо, свинец, цинк, часть мышьяка и сурьмы. Полученный шлак можно направить на восстановительную плавку вместе со свинцовым агломератом.

**2.4.4. Переработка пылей свинцового производства**

При плавке свинцового сырья, а также при агломерирующем обжиге образуется пылегазовая смесь, которая по газопроводам подается на пылеулавливание. Грубая пыль улавливается в циклонах и пылевых камерах, тонкая – в рукавных фильтрах и электрофильтрах. Состав грубой пыли мало отличается от состава исходной шихты и содержит, %: 45–55 Pb; 10–20 Zn; 0,5–1,5 As; 6–8 S; 0,1–1,5 Fe. Грубую пыль направляют в оборот в шихту агломерации или плавки.

Тонкая пыль содержит заметное количество возгонов редких и рассеянных элементов. В целом по свинцовому производству в этих пылях концентрируется до 70 % Tl; 50–55 % Se; 40–50 % Te; до 25 % In; а также значительная часть кадмия и других ценных компонентов сырья. Селен концентрируется в основном в пылях агломерации, а также в пылях шахтной плавки и конвертирования полиметаллических штейнов. Таллий – преимущественно в пылях агломерации. Кадмий, цинк, индий, германий – в пылях шахтной плавки.

Состав тонких пылей свинцового производства следующий, %: 45–50 Pb; 10–20 Zn; 1,6–3,5 Cd; 0,2–1,0 Se; 0,05–0,2 Te; 0,02–0,06 In; 0,1–0,2 Tl; 0,001–0,003 Ge.

Наряду с этими элементами, в свинцовых пылях концентрируются мышьяк, фтор и хлор. Содержание мышьяка в пылях превышает в 500–1 000 раз содержание индия, в 40–50 раз – содержание таллия, в 2–5 раз – содержание кадмия. Такое содержание мышьяка делает практически невозможным извлечение из пылей цветных и редких металлов без предварительного удаления мышьяка.

Свинцовые пыли перерабатывают различными путями с использованием гидрометаллургических и пирометаллургических процессов.

Наиболее распространенным способом является многократная циркуляция пылей в свинцовом производстве до максимального накопления в них ценных компонентов и последующей их гидрометаллургической переработкой.

Высокие технико-экономические показатели имеет технологическая схема переработки пылей с использованием процесса сульфатизации их серной кислотой с получением стандартного цинкового купороса ([рис. 2.9](#)).

По этой технологии пыли подвергают грануляции на чашевом грануляторе с крепкой серной кислотой с последующей термической обработкой гранул в печах «кипящего слоя» при температуре 350–400 °С. При сульфатизации из пылей отгоняют 80–85 % As, 70–75 % Se, 85 % Cl, 80–85 % F.

Просульфатизированные гранулы поступают на водное выщелачивание, в результате которого в раствор извлекают 95–97 % цинка, 93–95 % кадмия и 74–93 % редких металлов. Остаток от водного выщелачивания сульфатного продукта содержит около 65 % свинца; 0,5 % цинка; около 0,2 % кадмия. Его возвращают на агломерирующий обжиг свинцовых концентратов.



Рис. 2.9. Технологическая схема переработки свинцовых пылей с сульфатизацией крепкой серной кислотой

Из растворов от выщелачивания медь и кадмий цементируют цинковой пылью, индий и таллий извлекают жидкостной экстракцией, цинковый раствор упаривают до сухого цинкового купороса и отгружают потребителю.

Переработка свинцовых пылей с использованием сульфатизации концентрированной кислотой обеспечивает комплексное извлечение ценных компонентов из пылей с одновременным выводом вредных примесей из процесса.

*Недостатки технологии:* большой безвозвратный расход серной кислоты, не решается экологическая проблема, низкое извлечение селена, получение свинца в виде сульфата.

На Лениногорском свинцовом заводе (Восточный Казахстан) был испытан электротермический способ переработки пылей свинцового производства. По данному способу пыль смешивается с сульфатом натрия и коксом и плавится в электропечи при температуре 900–1 000 °С. В процессе плавки сульфат натрия восстанавливается до сульфида по реакции



и сульфид натрия сульфидирует цинк, содержащийся в пылях, по реакции



Сульфид цинка с сульфидом натрия образует штейновый расплав.

Соединения свинца, присутствующие в пыли, восстанавливаются до металла, кадмий при плавке переходит в возгоны.

Основные продукты электроплавки пылей – металлический свинец, кадмиевые возгоны и натриевый штейно-шлаковый расплав. Металлический свинец поступает на рафинирование, кадмиевые возгоны на гидрометаллургическую переработку, а натриевый штейно-шлаковый расплав измельчают сильной струей воды и выщелачивают, в результате чего получают цинковый концентрат и раствор, содержащий селен, теллур и индий.

Электротермический способ обладает рядом *достоинств*: высоким извлечением свинца в металл (96 %), кадмия в возгоны (96 %), и затем в металл (92,5 %), относительно высоким извлечением цинка в концентрат (до 90 %).

## 2.5. Реакционная плавка свинцовых концентратов

Восстановительная шахтная плавка – универсальный процесс, но при переработке богатых свинцовых сульфидных концентратов с содержанием свинца 65 % и более возникают трудности. На стадии агломерации из-за избытка жидкой фазы получается плотный, недостаточно обожженный спек. При агломерации приходится шихту сильно разбавлять флюсами, что снижает экономичность процесса. Шахтная плавка плотного, многосернистого агломерата протекает с большими осложнениями. Поэтому для переработки богатых свинцовых концентратов выгоднее применять реакционную плавку.

При реакционной плавке концентрат подвергают частичному обжигу с неполным окислением сульфида свинца по реакциям (2.3) и (2.4).

Образовавшиеся  $PbO$  и  $PbSO_4$  вступают в твердофазное взаимодействие с неокислившимся сульфидом свинца по реакциям (2.5) и (2.6).

Скорость процесса и выход свинца в значительной степени зависят от контакта между реагирующими веществами. Минералы пустой породы и другие примеси в свинцовом концентрате ухудшают контакт, разделяя реагирующие  $PbO$  и  $PbS$ . Поэтому реакционная плавка эффективна только при переработке богатых свинцовых концентратов, содержащих не менее 65–70 %  $Pb$ .

Особенно вреден для процесса кремнезем, так как он связывает образующийся оксид свинца в силикат, который в условиях реакционной плавки не восстанавливается, а остается в шлаке.

Сульфиды  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Zn$ ,  $Sb$  и  $As$ , присутствующие в концентрате, также резко снижают извлечение свинца, так как в результате твердофазного взаимодействия  $Cu_2S$ ,  $FeS$ ,  $ZnS$ ,  $Sb_2S_3$  и  $As_2S_3$  с  $PbS$  образуется штейн, из которого свинец не выплавляется. Легкоплавкий штейн обволакивает частицы реагирующих веществ, препятствуя их контакту, и цементирует шихту, затрудняя процесс. Известь, содержание которой в концентрате достигает 2 %, несколько улучшает показатели реакционной плавки, частично вытесняя оксид свинца из силиката по реакции (2.7).

Общее извлечение свинца в процессе реакционной плавки составляет 80–90 %. Остальные 10–20 % свинца переходят в шлак в виде сульфида, оксида, сульфата, силиката и в металлическом виде. Шлака образуется мало, но содержание в нем свинца достигает 35–50 %.

Реакционную плавку осуществляют в горнах, короткобарабанных печах и в электропечах.

### 2.5.1. Горновая плавка свинцовых концентратов

Этот способ, известный с давних времен, все еще применяют для быстрой выплавки части свинца из очень богатых концентратов. В России горновая плавка осуществляется в малом масштабе на свинцовом заводе комбината «Дальполиметаллы» (г. Дальнегорск).

Шихту, состоящую из богатого свинцового концентрата, коксовой мелочи, извести и оборотной пыли, увлажняют до содержания влаги и загружают в предварительно разогретый горн. В горне поддерживают температуру 800–850 °С. Увлажнение шихты сокращает ее пылевынос при загрузке в горн и в процессе плавки. Примерный состав шихты, поступающей в горн: 60–75 % концентрата; 20–25 % пыли; 2–8 % извести; 3–10 % коксовой мелочи.

Известь вводят в шихту для того, чтобы в процессе плавки шихта не расплавлялась и сохраняла тестообразное состояние. Коксовую мелочь добавляют для поддержания в горне необходимой температуры и для дополнительного восстановления оксида свинца до металла.

В шихту вдувают воздух. Сульфид свинца окисляется с поверхности кислородом воздуха до оксида и сульфата. Поверхностный окисленный слой реагирует с остатком сульфида, восстанавливая свинец по реакциям (2.5) и (2.6).

Горн (рис. 2.10) представляет собой продолговатый чугунный ящик, установленный на кирпичной кладке или станине. Длина его равна 2,0–2,5 м, ширина 0,5 м, глубина 0,25 м, толщина стенок 50 мм. В задней стенке горна расположены фурмы для подачи воздуха в шихту. Печное пространство ограничено тремя кессонами, а с фасада – шторкой из листовой стали, не достигающей до ванны. К передней стенке горна примыкает наклонная толстая чугунная плита, которая служит для удаления шлака. Над ящиком горна помещен вытяжной колпак, соединенный с эксгаустером. На одной из боковых сторон ящика находится выпускное отверстие с желобом для свинца.

Шихту в горне располагают откосом; во время плавки ее перемешивают с помощью механического перегревателя для увеличения и обновления поверхности контакта и предотвращения оплавления концентрата. Выплавляемый свинец периодически выпускают из горна, а остаток, так называемый серый шлак, сгребают с поверхности свинцовой ванны и перерабатывают отдельно в небольшой шахтной печи с целью доизвлечения свинца.

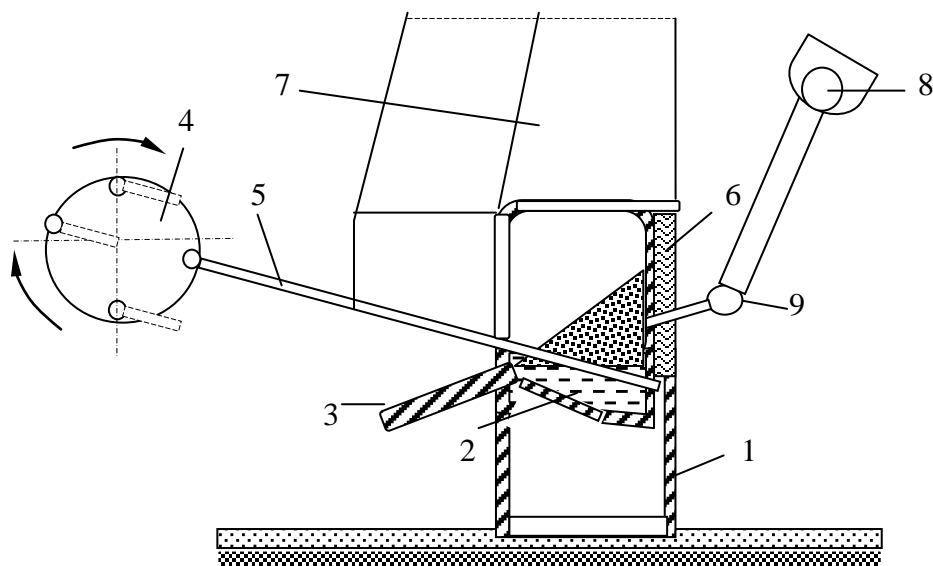


Рис. 2.10. Схема горна для выплавки свинца реакционным способом: 1 – станина; 2 – ванна; 3 – плита для удаления шлака; 4 – перегибающийся механизм; 5 – ломик; 6 – кессон; 7 – вытяжной колпак; 8 – коллектор для дутья; 9 – фурма для подачи воздуха

Печные газы уносят до 25–30 % шихты. Грубая пыль оседает в газоходах, а тонкая – в рукавных фильтрах или электрофильтрах. Пыль, содержащую 60–70 % Pb, спекают или гранулируют и снова загружают в горн вместе с концентратом.

При переработке концентратов, содержащих 70–75 % Pb, последний распределяется между продуктами плавки: в черновой металл – 70–75 %, в пыль – 20–25 %, в серые шлаки – 10–15 %. Общее извлечение свинца при рациональной переработке всех полупродуктов горнового процесса достигает 95–98 %. В процессе плавки выделяются газы, содержащие 4–5 % SO<sub>2</sub>. Их можно использовать для производства серной кислоты.

*Недостатками процесса* являются низкая производительность оборудования, высокая загазованность помещения, тяжелые условия труда, высокие требования к качеству свинцового концентрата, низкое прямое извлечение свинца в металл (не более 75 %). В настоящее время горновую плавку применяют только на некоторых заводах, чаще как вспомогательный передел.

### 2.5.2. Реакционная плавка в короткобарabanной печи

Перед реакционной плавкой в короткобарабанных печах свинцовый концентрат подвергают агломерирующему одностадийному обжигу. При обжиге окисление сульфида свинца должно быть проведено так, чтобы в агломерате отношение PbS:PbO составляло 1:2. Полученный агломерат без каких-либо добавок загружают в короткобарабанную печь, которая представляет

собой стальной цилиндрический корпус, футерованный высокоглиноземистым кирпичом.

Общий вид печи представлен на [рис. 2.11](#). Основные размеры печи: диаметр 2,4 м; длина 2,4 м; внутренний объем 10 м<sup>2</sup>; глубина ванны плавления 0,8 м.

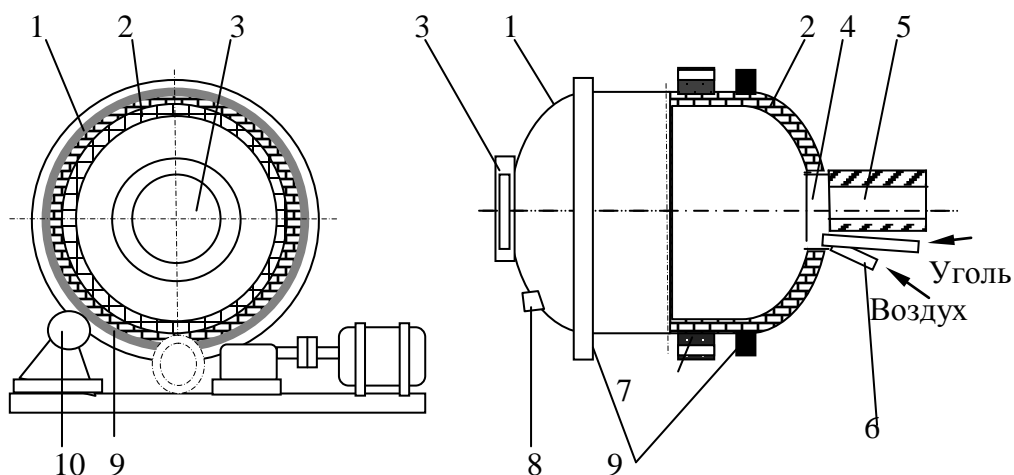


Рис. 2.11. Схема короткобарабанной печи: 1 – стальной корпус; 2 – высокоглиноземистый кирпич; 3 – крышка загрузочного окна; 4 – топочное окно; 5 – боров для отвода печных газов; 6 – форсунка для подачи пылеугольного топлива и воздуха; 7 – венцовая шестерня; 8 – отверстие для выпуска продуктов плавки; 9 – бандаж; 10 – опорный ролик

Процесс плавки проводят периодически. В качестве топлива применяют угольную пыль или природный газ.

Печь нагревают до 1 200–1 250 °С и загружают в нее агломерат и некоторое количество кокса (3–4 % от массы агломерата). Печь приводят во вращательное движение (0,5–1,0 об/мин), что способствует хорошему контакту исходных материалов с продуктами плавки. В этих условиях протекает взаимодействие  $PbS$  и  $PbO$ , выплавляется металлический свинец и образуется шлаковый расплав. Через 1,5–2,0 ч после загрузки агломерата основные реакции плавки завершаются. Вращение печи прекращают, и в течение 1 ч продукты плавки отстаиваются. Свинец и шлак хорошо разделяются по плотности в печи с глубокой ванной, после чего их выпускают по отдельности. Вся плавка продолжается 3–4 ч.

При переработке свинцового агломерата, содержащего 75 %  $Pb$ , в короткобарабанной печи прямое извлечение свинца в черновой металл достигает 85–88 %, в пыль переходит 8 %, остальной свинец теряется в шлаке. Пыль возвращают на агломерацию, шлак подвергают восстановительной плавке в шахтной печи. Общее извлечение свинца с учетом переработки пылей и шлака составляет 97–98 %.

Наиболее *существенные недостатки плавки*: периодичность процесса, сравнительно низкая производительность печи, невысокое прямое извлечение свинца в черновой металл, необходимость дополнительной переработки богатых по свинцу шлаков.

Плавку в короткобарабанной печи применяют на некоторых заводах в Германии и Польше.

### **2.5.3. Реакционная плавка в электропечи**

Существует два варианта реакционной плавки в электропечах, применяемые на заводе «Реншер» (Швеция).

Первый вариант технологии получения свинца в электропечи включает следующие операции: грануляцию шихты, агломерирующий обжиг, плавку агломерата с последующим рафинированием черного свинца.

С целью предотвращения вытапливания свинца в процессе агломерации богатых концентратов и повышения качества агломерата применена оригинальная схема подготовки шихты: грануляцию шихты осуществляли накачиванием на оборотный агломерат последовательно пыли, известняка и концентрата. Благодаря особому строению гранул при агломерации сера выгорает до 4–5 %, и получается агломерат с высоким содержанием свинца (более 70 %).

Перед плавкой агломерат дробят и классифицируют по крупности. Самый крупный класс направляют на приготовление постели при обжиге на агломаши-не, средний класс – на шихтовку в качестве оборота, мелкий класс (–8 мм) – на электроплавку.

На плавку поступает шихта, содержащая, %: 85 агломерата; 3–5 известняка; 10 пыли; 2,5–5,0 кокса.

При плавке получают черновой свинец и шлак. Температуру шлаковой ванны в печи поддерживают в пределах 1 400–1 450 °С. Состав получаемого шлака, %: 33–36 CaO; 20–22 SiO<sub>2</sub>; 20–23 FeO; до 12 ZnO. Шлак содержит до 3 % Pb, но ввиду небольшого выхода шлака потери свинца с ним не превышают 1,6 %.

Прямое извлечение свинца в черновой металл составляет 97 %, а общее извлечение в рафинированный металл – 98,2 %. Расход электроэнергии на 1 т шихты равен 1 730 МДж.

Другой вариант технологии получения свинца предусматривает плавку концентрата в электропечи во взвешенном состоянии (этот вариант применяют на заводе «Реншер» с 1963 г.).

Сульфидный свинцовый концентрат с флюсами (известняком) измельчают до крупности 2 мм и подсушивают до влажности 1 %. Сухая шихта поступает на плавку в электропечь вместе с воздухом, подогретым до 300 °С и обогащенным кислородом до 30 %. Шихта вместе с воздухом подается через специальные загрузочные устройства, расположенные в своде печи около электродов. Воздух поступает под давлением 300 кПа со скоростью 60 м/с.



В связи с тем, что у электродов высокая температура, шихта принимает вихревое движение.

Сульфиды свинца под сводом печи частично окисляются кислородом воздуха и оседают в ванну печи. Значительное количество концентрата уносится отходящими газами в виде пыли. Пыль улавливают и возвращают в печь.

Печь имеет прямоугольное сечение (рис. 2.12) размером 13,4 × 4,3 м, оборудована четырьмя расположенными в ряд электродами диаметром 1,0 м. Электрическая мощность печи 8 000 кВт. Ванна печи (от нижней отметки пода до верхней отметки шлака) ограничена водоохлаждаемыми кессонами. У одного из торцов печи находится кессонированный газоотвод, соединенный с котлом-утилизатором.

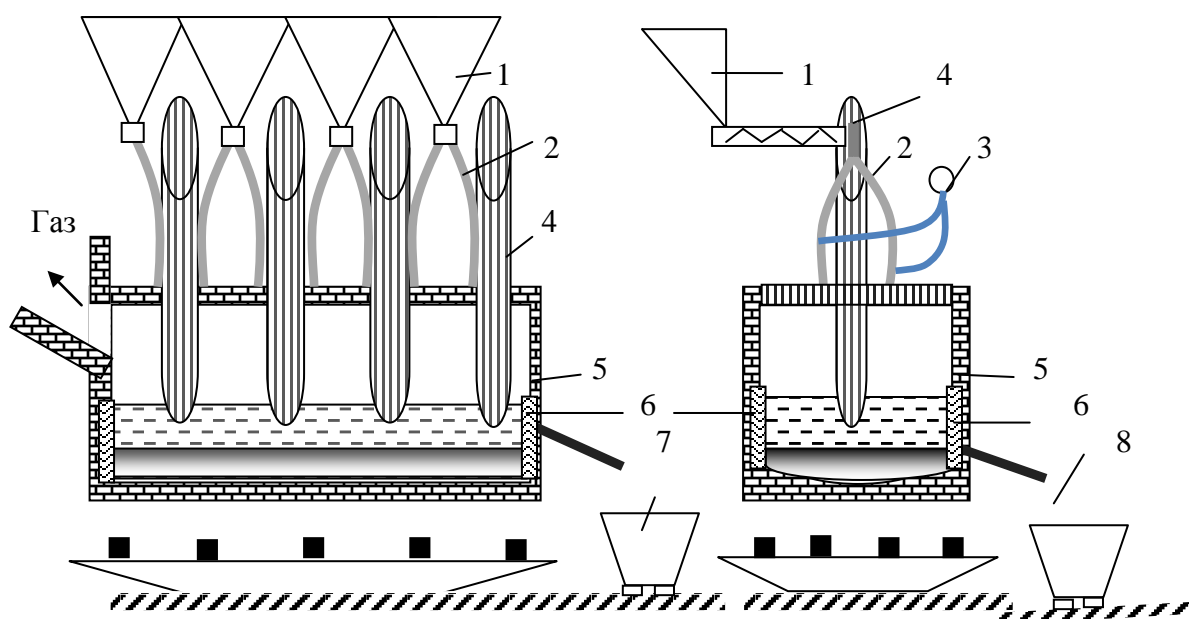


Рис. 2.12. Схема электропечи для плавки свинцового концентрата во взвешенном состоянии: 1 – дозирующие бункера для концентрата, кокса, известняка, оборотной пыли; 2 – подача шихты; 3 – подача воздуха; 4 – электроды; 5 – электропечь; 6 – ковш для шлака; 7 – ковш для чернового свинца

Из бункеров шихту шнеками подают в отверстия, расположенные в своде печи вокруг каждого электрода. В загрузочные отверстия введены сопла для подачи воздуха. Расход воздуха достигает  $2,2 \text{ м}^3/\text{с}$ . Количество воздуха регулируется с помощью клапанов отдельно для каждого сопла.

Устройство сопла обеспечивает горизонтальную подачу воздуха, который, подхватывая частицы шихты, придает им вихревое движение в пространстве между электродами. При этих условиях, несмотря на небольшое расстояние между сводом и шлаковой ванной (1,7 м), обеспечивается достаточная продолжительность обжига, сопровождаемого удалением большей

части серы и окислением соединений железа и цинка. Продукты обжига (твердые и жидкие) скапливаются в шлаковой ванне, в которой завершаются все реакции плавки и разделяются свинец и шлак.

Температура в зоне горения сульфидов составляет 1 150–1 175 °С. Температура шлаковой ванны, равная 1 350 °С, достигается за счет выделения теплоты при прохождении электрического тока через слой шлака от нижней кромки электрода до поверхности металлической ванны.

Содержание СаО в получаемом шлаке поддерживают на высоком уровне (32–35 %). Это делают для максимального снижения содержания свинца в шлаках. Содержание FeO в шлаке – не менее 9 %, что обеспечивает необходимую электропроводность шлака для работы с напряжением между электродами 200 В. Содержание в шлаке ZnO, также способствующего повышению электропроводности шлака, допускается до 15 %, содержание SiO<sub>2</sub> – до 23 %.

В печь загружают коксовую мелочь в количестве 5,5 % к массе шлака. Добавку кокса производят для снижения содержания свинца в шлаке, вследствие протекания реакции восстановления свинца из оксида коксом, и для уменьшения расхода электродов, взаимодействующих со шлаком.

Несмотря на переход значительного количества свинца в обратную пыль (36 % от загруженного с концентратом), общезаводские показатели получают высокими: извлечение свинца в рафинированный металл составляет 97,8 %, потери свинца со шлаками не превышают 1,1 %. Кроме того, в этой технологии, исключается необходимость предварительного обжига свинцового концентрата. Оба процесса – обжиг и плавка – совмещаются в одном агрегате.

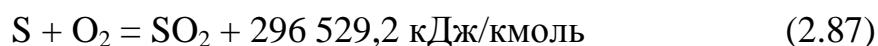
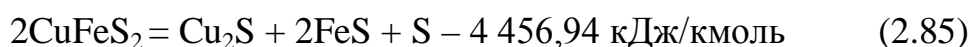
*Недостатками* процесса являются необходимость тонкого измельчения и глубокой сушки шихты и большой пылевынос при плавке, требующий совершенной системы пылеулавливания.

## 2.6. Автогенные процессы в металлургии свинца

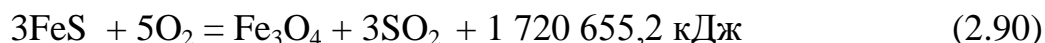
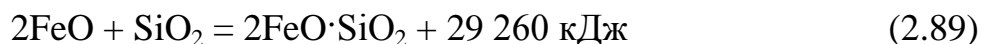
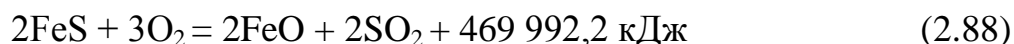
Автогенные процессы – это технологические процессы, которые осуществляются полностью за счет внутренних энергетических ресурсов без затрат посторонних источников теплоты – топлива или электрического тока.

Тепло при автогенных плавках выделяется за счет реакции окисления серосодержащих компонентов шихты.

В условиях плавки большая часть сульфидов шихты диссоциирует с выделением элементарной серы, которая в основном взаимодействует с кислородом дутья по реакции



Выделяющегося по реакции тепла не хватает для расплавления шихты. Основная доля тепла в автогенных процессах выделяется при окислении сульфида железа – FeS:



Теплотворная способность сульфидов сырья заметно различается (кДж/кг): PbS – 72,59; Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> – 101,04; Cu<sub>2</sub>S – 144,56; FeS – 368,36. Поэтому возможность проведения плавки в автогенном режиме определяется его составом, прежде всего содержанием в нем сульфидов железа. Так, для медного и медно-цинкового сырья автогенный режим наступает при содержании в нем 30–35 % серы и 27–30 % железа, для медно-никелевого сырья – при 28–30 % серы и 30–35 % железа, для свинцовых – при 20–23 % серы и 15–20 % железа.

Автогенные плавки могут быть организованы технологически и аппаратно по-разному. Технологически автогенные процессы различаются методом сжигания сульфидов, которое может быть осуществлено в факеле или в расплаве.

При сжигании сульфидов в факеле (все виды плавков во взвешенном состоянии) мелкий, хорошо высушенный концентрат вдувается в плавильное пространство вместе с кислородным дутьем. Сульфидные частицы окисляются во взвешенном состоянии и частично или полностью расплавляются.

Образовавшиеся в факеле капли сульфидно-оксидного расплава падают на поверхность спокойной шлаковой ванны, где продолжают физико-химические превращения, включая процессы шлакообразования, штейнообразования и разделение продуктов плавки.

Принцип окислительного плавления сульфидов в расплавах, положенный в основу плавки в жидкой ванне (ПЖВ), следует признать наиболее перспективным направлением развития автогенных процессов. Широкое применение нашли разновидности плавки в расплаве – плавка Ванюкова – для медных и медно-никелевых концентратов и процесс «Айзасмелт» – для свинцовых концентратов.

Сущность ПЖВ состоит в том, что перерабатываемое сырье любой крупности загружается на поверхность расплава, который барботируется окислительными газами. В расплаве осуществляются все физико-химические процессы и генерируется тепло для поддержания необходимой температуры. Полученный шлак и штейн (или металл) расслаиваются в подфурменной зоне и раздельно, непрерывно выпускаются из печи через сифоны.

В любом процессе плавки, каким бы методом он не осуществлялся, всегда можно выделить элементарные стадии:

- 1) нагрев шихты и диссоциация химических соединений;
- 2) окисление сульфидов, взаимодействие оксидов и сульфидов;

- 3) расплавление легкоплавких составляющих с образованием первичных окисно-сульфидных расплавов;
- 4) растворение тугоплавких составляющих шихт в первичных расплавах;
- 5) разделение продуктов плавки.

Автогенная плавка по своей сущности является окислительным процессом. При ее осуществлении степень десульфуризации можно регулировать в любых заданных пределах, изменяя соотношение между количеством перерабатываемой шихты и дутья.

Тепловая работы печей автогенных плавков характеризуется тем, что температура отходящих газов превышает температуру плавления шлаков (1 200–1 250 °С). Это обуславливает большие потери тепла с ними.

Недостаток теплоты может быть восполнен как увеличением статей прихода, так и уменьшением статей расхода.

Дополнительная теплота для процесса может быть получена за счет предварительного подогрева дутья (необходимая температура подогрева дутья определяется количеством сульфидов, которое может быть окислено по условиям технологии и составляет 200–600 °С), так и за счет сжигания некоторого количества углеродистого топлива – полуавтогенный процесс.

Уменьшение статей расхода достигается при использовании дутья, обогащенного кислородом, или чистого технологического кислорода. Снижение количества балластного азота приводит к уменьшению количества отходящих газов и, следовательно, к уменьшению тепловых потерь с ними. Необходимое для достижения автогенного режима, содержание кислорода в дутье зависит от содержания серы в шихте и степени десульфуризации.

К автогенным процессам в металлургии свинца и цинка относятся также процессы обжига свинцовых и цинковых концентратов, а также конвертирования полиметаллических медных штейнов.

### **2.6.1. Теоретические основы автогенных плавков**

В настоящее время во всем мире интенсивно ведутся работы по созданию новых технологических процессов и схем, использующих принцип «реакционной плавки» с учетом последних достижений металлургического и теплотехнического машиностроения. При этом в новых автогенных процессах используется тепло от сгорания сульфидов, отпадает необходимость в расходовании большого количества топлива, становится возможной практически полная утилизация серы.

Теоретические основы реакционной плавки изучались многими учеными. Изучение термодинамики и кинетики процесса позволяет определить его оптимальные технологические параметры.

Основные реакции реакционной плавки свинцовых концентратов – [\(2.3\)–\(2.6\)](#).

Реакции (2.5) и (2.6) эндотермичны и обратимы. Так как конденсированные фазы по данным реакциям взаимно нерастворимы, то константа равновесия этих реакций будет определяться равновесным давлением  $\text{SO}_2$ . Для реакции (2.5)  $K_p = P_{\text{SO}_2}$ , для реакции (2.6)  $K_p = P^2_{\text{SO}_2}$ .

Процесс будет протекать в сторону образования металлического свинца, если парциальное давление  $\text{SO}_2$  в печных газах будет ниже равновесного. Этому способствуют своевременный отвод печных газов и повышение температуры. При повышении температуры равновесное давление  $\text{SO}_2$  быстро возрастает и достигает атмосферного при 1 000 °С. При температуре свыше 920 °С протекает преимущественно процесс твердофазного взаимодействия сульфида и оксида свинца.

В реальных процессах в открытых аппаратах  $P_{\text{SO}_2}$  должно быть постоянным и зависеть от содержания кислорода в дутье.

Реакция диссоциации  $\text{SO}_2$  имеет вид



и зависит от  $P_{\text{S}_2}$  и  $P_{\text{O}_2}$ . Константа равновесия реакции (2.93) определяется по формуле  $K_p = P_{\text{S}_2} \cdot P^2_{\text{O}_2} / P^2_{\text{SO}_2}$ .

Если принять содержание  $\text{SO}_2$  в газовой фазе постоянным, то при получении свинца из концентратов реакционным способом возможны два пути:

- получение свинца с повышенной концентрацией серы в виде растворенного сульфида свинца с относительно низким содержанием свинца в шлаке в виде оксида;
- получение малосернистого свинца, но с повышенным содержанием свинца в шлаках.

Таким образом, термодинамика определила два пути развития автогенных процессов в металлургии свинца.

Содержание свинца в шлаках автогенных плавков обычно значительное. При этом, получая даже металлический свинец с содержанием серы 3 %, не удается снизить содержание свинца в шлаке ниже 5 %. Такой шлак требует обеднения. Следовательно, после окислительной реакционной автогенной плавки шлак должен подаваться в восстановительную зону, расположенную в том же или другом агрегате. Необходимость доработки шлаков в восстановительной атмосфере диктуется и требованиями комплексного использования сырья, поскольку содержащиеся в исходном концентрате цинк, редкие металлы, перешедшие в шлак, должны быть извлечены. Технически это можно реализовать по-разному. Доработку шлаков можно осуществить электротермическим способом, фьюмингованием или вельцеванием.

Для выбора оптимального режима плавки важно найти условия минимального перехода свинца в возгоны. Свинец может переходить в возгоны в форме металла, сульфида и оксида. Соотношение различных форм свинца, переходящего в возгоны при 1 200 °С, зависит от  $P_{\text{S}_2}$ . При высоких значениях  $P_{\text{S}_2}$  в возгонах практически весь свинец представлен его сульфидом. При

уменьшении  $P_{S_2}$  заметно возрастает доля металлического свинца в возгонах. Парциальное давление кислорода наиболее сильно влияет на возгонку оксида свинца. Однако даже при значениях  $P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-1}$  Па общая доля оксида свинца в возгонах не может превышать 15 %.

Влияние  $P_{S_2}$  системы на общий выход свинца в возгоны является определяющим. Уменьшение давления серы снижает выход свинца в возгоны в 4–5 раз. Таким образом, выбор термодинамических условий позволяет управлять выходом свинца в возгоны.

Для заключения о целесообразности того или иного режима процесса реакционной плавки требуются также данные о кинетике взаимодействия основных соединений свинца и сведения о механизме этого процесса.

В автогенном процессе плавки свинцового концентрата скорости взаимодействия сульфида свинца с оксидом и сульфатом довольно высокие. В шлаковом расплаве, близком по составу к шлаку автогенных процессов, взаимодействие сульфида свинца с оксидом по реакции (2.5) практически заканчивается за 10 мин. В этом случае при 1 200 °С в металл переходит до 50 % свинца. Часть свинца переходит в возгоны. Комплексное исследование показало, что оптимальные условия для ведения реакционной плавки могут быть достигнуты при соотношении  $PbS : PbO$  в расплаве, равном  $\sim 0,54$ .

### 2.6.2. Способы осуществления автогенных плавков

За последние годы в металлургии свинца появилось большое количество автогенных процессов, в которых используется принцип «реакционной плавки».

Разработано несколько способов прямой выплавки чернового свинца: процесс фирмы «Оутокумпу» – плавка концентратов во взвешенном состоянии; процесс «Q-S-L» – совмещенная кислородная автогенная плавка концентратов в горизонтальном реакторе типа конвертера; автогенная плавка во вращающемся конвертере с верхним кислородным дутьем – ТБРЦ; процесс фирмы «Каминко» – плавка концентратов во взвешенном состоянии в отражательной печи в окислительной атмосфере; процесс «Айзасмелт» фирмы «Маунт-Айза» – плавка в жидкой ванне в шахтной печи типа фьюминговой; процесс КИВЦЭТ-ЦС – кислородно-взвешенная циклонная электротермическая плавка. Плавку во всех процессах ведут при дутье с высоким содержанием кислорода.

С 1981 г. на заводе «Берцелиус» (г. Дуйсбург, Германия) работает промышленная установка для выплавки свинца по способу «Q-S-L».

В реакторе непрерывного действия совмещены операции автогенной плавки свинцовых концентратов и восстановления свинца их богатых шлаков.

Концентрат в смеси с оборотной пылью увлажняют, окатывают и загружают в окислительную зону реактора. Через фурмы, расположенные в дне реактора, продувают кислород. В окислительной зоне при температуре 960–980 °С

осуществляется реакционная плавка с получением свинца и богатого шлака (~60 % свинца). Полученный в окислительной зоне свинец непрерывно вытекает из реактора через сифон. Богатый шлак перетекает в восстановительную зону, где восстанавливается вдуваемой через фурмы угольной пылью до конечного содержания свинца 2 % в шлаке. В восстановительной зоне температура поддерживается 1 100–1 230 °С.

Шлаковая ванна между окислительной и восстановительной зонами разделена перегородкой. Восстановленный из шлака свинец выпускается из восстановительной зоны. Обедненный шлак после отстаивания выпускают через летку и гранулируют. В процессе предусмотрена высокая степень утилизации тепла.

Планируется строительство на этом же заводе промышленного комплекса «Q-S-L» мощностью 100 тыс. т в год черного свинца. Процесс «Q-S-L» будет также внедрен в промышленном масштабе на новом заводе в Бей-Ине (КНР). Мощность завода 50 тыс. т черного свинца в год.

В начале 1928 г. на заводе «Реншер» (Швеция) прошла промышленное опробование плавка богатых свинцовых концентратов (66,1–76,4 % Pb) в конвертере ТВРС. Способ основан на совмещении процессов плавки сухих концентратов и обеднения шлаков в одном агрегате.

Процесс осуществляется в две стадии: автогенная плавка концентратов при обогащении дутья кислородом с образованием черного свинца и шлака; предварительное восстановление шлака исходным концентратом, а затем заключительное восстановление коксовой мелочью. На первой стадии ведут плавку концентрата и загрузку извести. Продувку осуществляют на обогащенном до 50 % O<sub>2</sub> дутье. Содержание серы в первичном свинце 0,5 %. Содержание свинца в шлаке будет составлять 35–55 % при извлечении свинца в металл на первой стадии менее 70 %. Во вторую стадию ведут загрузку флюсов к шлаку, количество которых дозируют исходя из условий получения шлака после восстановления следующего состава, %: 20 CaO; 25 SiO<sub>2</sub>; 35 (Fe + Zn).

Предварительное восстановление шлака осуществляют свинцовым концентратом, вдуваемым в ванну воздухом со скоростью 300 кг/мин. После снижения содержания свинца в шлаке меньше 35 % приступают к заключительному восстановлению коксовой мелочью, загружаемой в ванну. Скорость вращения конвертера в восстановительный период составляет 4–5 об/мин; здесь особенно важна поверхность контакта коксика со шлаком.

Восстановление заканчивается при содержании свинца в шлаке 3 %, дальнейшее снижение экономически не оправдано. Испытания данного метода выплавки свинца показали, что износ футеровки конвертера не превышал 30 мм в неделю. Энергозатраты в 3 раза ниже, чем при традиционной шахтной плавке. Содержание SO<sub>2</sub> в отходящих газах составило 10–12 %. Процесс плавки свинцовых концентратов в конвертере позволяет соблюдать жесткие требования по содержанию свинца в воздухе.

Процесс фирмы «Каминко» испытан на опытной установке производительностью 100 т концентрата в сутки. Для введения концентрата в печь используется вертикальная фурма. Из-за небольшого расстояния между концом

фурмы и поверхностью ванны большая часть непрореагировавших сульфидов попадает в ванну, где продолжается процесс десульфуризации.

Процесс «Каминко» работает на чистом кислороде. Реакция обжига протекает быстро из-за высокой температуры. Специалисты считают, что этот процесс может найти промышленное применение.

Примером плавки сульфидных свинцовых концентратов во взвешенном состоянии является плавка (рис. 2.13), разработанная компанией «Оутокумпу» (Финляндия).

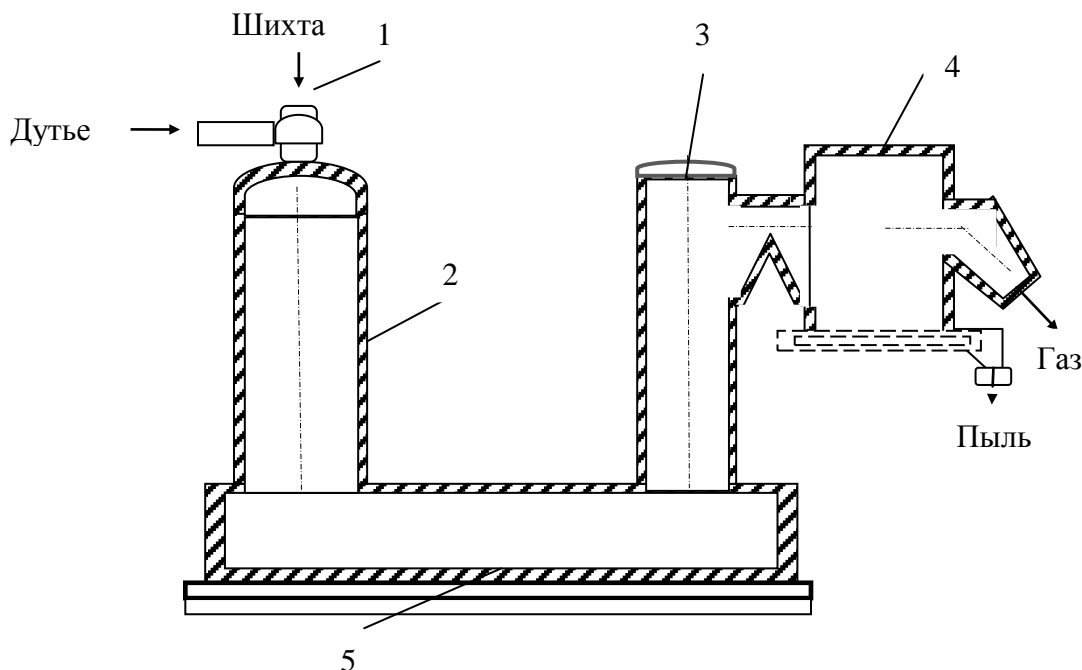


Рис. 2.13. Схема печи для взвешенной плавки «Оутокумпу»: 1 – шихтовая горелка; 2 – плавильная шахта; 3 – аптейка; 4 – котел-утилизатор; 5 – отстойная зона

Печь для плавки концентратов снабжена вертикальной шахтой высотой 5,9 м с площадью поперечного сечения 1,2 м<sup>2</sup>. Шахта соединена с отстойником, где скапливаются жидкие продукты плавки. Предварительно концентрат подсушивают в трубчатой печи до влажности 0,1 %, смешивают с флюсом и вдувают в печь воздухом, подогретым до 350–550 °С. Температура в печи достигает 1 250 °С. Через 2-3 ч накопленный свинец, штейн и шлак выпускают в обеднительную печь типа отражательной.

Фирма «Маунт-Айза» разработала процесс «Айзасмелт» – автогенную плавку свинцовых концентратов в жидкой ванне. Процесс осуществляется в две стадии: на первой стадии свинцовые концентраты плавятся с образованием богатого шлака и свинца при плавке богатых концентратов (65–70 % Pb), а бедные концентраты (45–50 % Pb) плавят на шлак; на второй стадии осуществляют восстановление шлаков углем с образованием чернового свинца и отвального шлака.



При плавке на воздушном дутье при 1 000 °С выход возгонов составляет 20 %; увеличение степени обогащения дутья кислородом до 35 % резко повышает температуру и увеличивает выход возгонов до 40 %. Содержание свинца в отвальном шлаке составляет около 3 %.

Печь «Айзасмелт» (рис. 2.14) представляет собой вертикальный огнеупорный цилиндр с вертикальной фурмой. Фурма спускается через отверстие в своде печи и погружается в расплавленный шлак. Воздух подается через фурму и вдувается ниже поверхности шлака, что способствует активному перемешиванию ванны расплава.

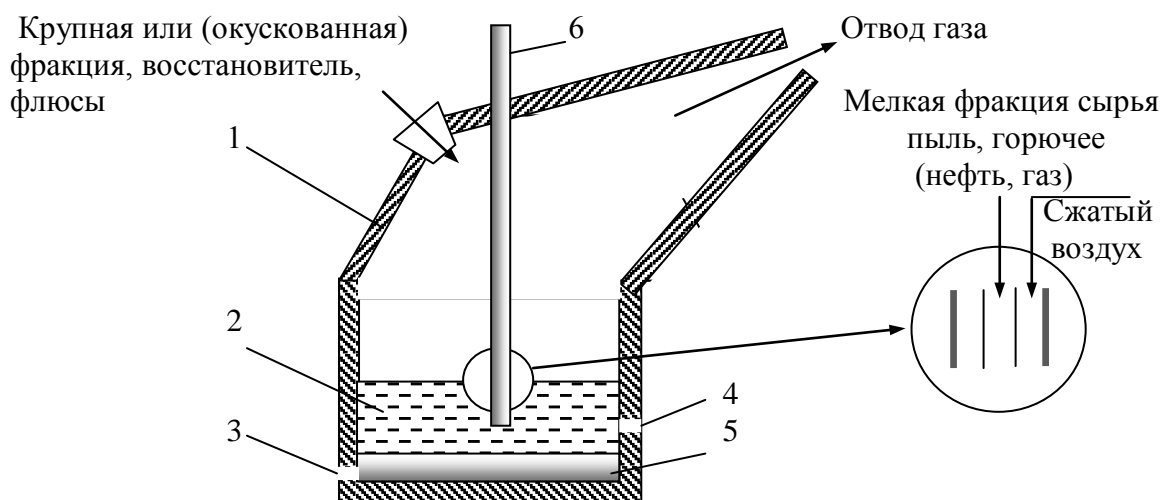


Рис. 2.14. Схема реактора «Айзасмелт»: 1 – футерованный корпус; 2 – слой шлака; 3 – отверстие для выпуска металла; 4 – отверстие для скачивания шлака; 5 – слой металла; 6 – трубки топливоздушные и кислородные

Технология основана на применении погружаемо-сгораемой фурмы «Сиромелт», которая защищена от высокой температуры и коррозионно-активного шлака слоем гарниссажа, образуемого за счет охлаждения внешнего кожуха фурмы воздухом.

В случае необходимости может быть использовано топливо, которое вводится через фурмы непосредственно в расплав. В качестве топлива используют мазут, природный газ или угольную пыль. Применяется также кусковой уголь, который смешивается с концентратом и флюсами. Смесь вводится через второе отверстие в крышке печи.

Плавка свинцовых концентратов в аппарате КИВЦЭТ-ЦС (кислородно-взвешенная циклонно-электротермическая плавка) – самый распространенный автогенный процесс в металлургии свинца.

Способ плавки концентратов в аппарате КИВЦЭТ-ЦС основан на рациональном применении технического кислорода, принципов взвешенной и циклонной плавки с электротермической доработкой образующегося шлако-

вого расплава. Эта технология наиболее полно отвечает современным требованиям металлургической переработки сульфидного свинцового сырья.

Процесс КИВЦЭТ-ЦС включает следующие последовательно проходящие операции: обжиг – плавку исходного сырья в атмосфере технического кислорода; углетермическое восстановление расплава; окисление возгонов и улавливание их из технологических газов.

КИВЦЭТ-ЦС-процесс эквивалентен трем процессам переработки свинцовых концентратов – агломерирующему обжигу, восстановительной плавке и фьюмингованию шлаков, но превосходит их по комплексности использования сырья и экономическим показателям. *Недостатком процесса* является низкая удельная производительность процесса, связанная с большой продолжительностью доработки шлака в электротермической камере.

### 2.6.3. Переработка свинцовых концентратов в агрегате КИВЦЭТ-ЦС

На плавку в аппарат КИВЦЭТ-ЦС поступает шихта, которая имеет сложный многокомпонентный состав и кроме свинцовых концентратов включает кварцевые и известковые флюсы, углеродистые материалы, кеки и другие оборотные материалы свинцового и цинкового производства.

Перед плавкой проводят сухую или мокрую шихтоподготовку. Шихта после сухой подготовки должна быть тщательно перемешана и во всем объеме иметь одинаковый состав. Крупность частиц компонентов шихты не должна превышать 2 мм, чтобы шихта была сыпучей, влажность ее не должна превышать 1,0–1,5 %.

Мокрая шихтоподготовка включает распульпацию всех свинецсодержащих материалов, мокрое измельчение флюсов и кокса с классификацией в гидроциклонах, усреднение шихты. Пульпу усредненной шихты фильтруют, кек подвергают двухступенчатой сушке до остаточной влажности около 1 %, после чего направляют на плавку в аппарат КИВЦЭТ-ЦС.

Шихту из бункеров и технический кислород (95–96 % O<sub>2</sub>) через вертикальную горелку вводят в обжигово-плавильную камеру агрегата ([рис. 2.15](#)). Шихту и кислород подают в соотношении, обеспечивающем степень десульфуризации, близкую к 100 %. Обжиг и плавление шихты осуществляются во взвешенном состоянии.

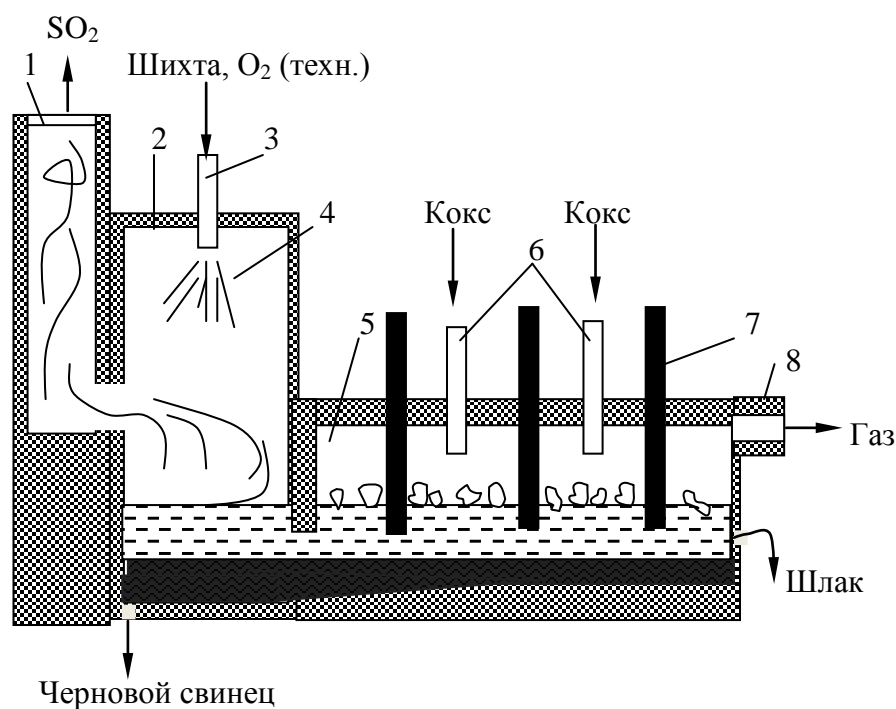
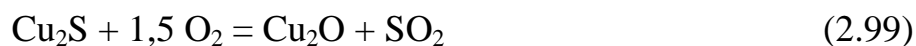
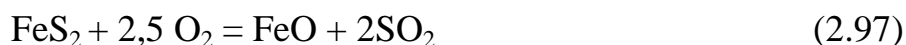
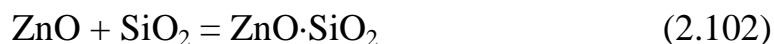


Рис. 2.15. Схема аппарата «КИВЦЭТ-ЦС»: 1 – газоохладительный стояк; 2 – обжигово-плавильная камера; 3 – горелка; 4 – факел; 5 – электротермическая камера; 6 – загрузочные отверстия для кокса; 7 – электроды; 8 – газоход электротермической камеры

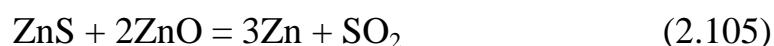
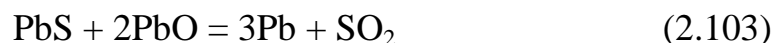
Смесь шихты с кислородом, выходящая из сопла горелки в своде плавильной камеры, воспламеняется, образуя вертикальный факел длиной более 2 м. В верхней зоне вблизи горелки начинается окислительный обжиг шихты в основном по реакциям



Реакции окисления сульфидов шихты экзотермические и при их протекании выделяется большое количество тепла, за счет этого температура в факеле возрастает до 1 300 °С. Степень десульфуризации шихты достигает 90 %. После этого тепловыделение сокращается, и температура понижается до 1 200 °С. На расстоянии 1,5–2,0 м от горелки идет интенсивное силикатообразование по реакциям



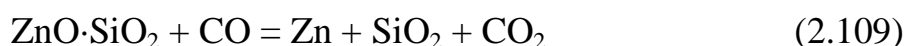
В факеле за счет взаимодействия между сульфидным расплавом и продуктами окисления сульфидов протекают реакции

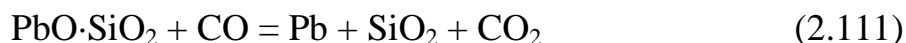


В обжигово-плавильной камере получают жидкие продукты плавки: черновой свинец, шлак, иногда штейн и концентрированные по  $\text{SO}_2$  (~70 %) технологические газы. Извлечение свинца в черновой металл в обжигово-плавильной камере достигает 35–40 % от исходного в концентрате.

Если в составе свинцовых концентратов содержится медь, то её переводят в черновой свинец либо в некондиционный (с высоким содержанием свинца) штейн. Шлак, полученный в обжигово-плавильной камере, подвергают углетермической обработке в электротермической камере аппарата. Окисленные соединения свинца, цинка и других металлов восстанавливаются до металла или низших оксидов. В электротермической камере поддерживается температура шлаковой ванны 1 350–1 400 °С и загружается кокс для создания сильновосстановительной атмосферы.

Основные реакции в электротермической камере следующие:





В пространстве над жидкой ванной и в газоходе пары металлов вновь окисляются по реакциям



Образовавшиеся оксиды в виде пыли уносятся газами из аппарата и поступают в систему газоочистки от пыли. Уловленные возгоны содержат около 50 % цинка и 22–30 % свинца.

В электротермической камере образующийся металлический свинец в основном переходит в черновой металл, часть свинца – в возгоны, а цинк переводится в возгоны на 90–92 %.

Газы, поступающие из обжигово-плавильной камеры, охлаждаются в газоохладительном стояке и очищаются от пыли в электрофильтре. Очищенные газы, содержащие 30–70 %  $\text{SO}_2$ , могут быть использованы для производства серной кислоты, жидкого ангидрида или элементарной серы.

В электрофильтре улавливается 99,99 % пыли. Пыль либо возвращается в шихту плавки, либо направляется на специальную переработку.

Технологические показатели процесса переработки свинцовых концентратов в аппарате КИВЦЭТ-ЦС зависят от содержания в сырье свинца, цинка, и меди ([табл. 2.2](#)).

Основные показатели переработки свинцовых концентратов  
в аппарате «КИВЦЭТ-ЦС»

Показатель	Тип концентрата	
	1	2
Содержание в концентрате:		
свинца	60,8	53,4
цинка	4,4	10,3
меди	0,5	3,2
серы	17,2	22,7
Расход на 1 т шихты:		
кислорода, м <sup>3</sup>	230	240
кварца, кг	51,6	68
известняка, кг	51,7	34,5
коксика (на восстановление), кг	46	57
Извлечение свинца общее, %		
в черновой металл	97,2	94,1
Извлечение цинка в возгоны, %	90,3	92,1
Извлечение меди в штейн, %	–	70,0
Выход шлака, %	24,2	20,0
Степень десульфуризации, %	99,5	90,0

*Недостатками* данной технологии являются:

- невысокая производительность электротермической камеры при доработке шлаков с целью доизвлечения свинца и цинка, что требует большой площади электротермической камеры и значительно повышает стоимость аппарата;
- низкое извлечение свинца (35–40 %) в обжигово-плавильной камере, что обуславливает большой выход шлака, доработка которого в электротермической камере связана с большим расходом электроэнергии;
- возгоны, получаемые в электротермической камере, кроме цинка содержат значительное количество свинца, что ухудшает их качество.

Для повышения извлечения свинца в черновой металл в обжигово-плавильной камере было предложено усовершенствовать процесс плавки в аппарате КИВЦЭТ путем загрузки на поверхность шлаковой ванны обжигово-плавильной камеры восстановителя – кокса или клинкера после вельцевания цинковых кеков.

Полученный шлаковый расплав в обжигово-плавильной камере в виде мелких капель проходит через кусочки раскаленного кокса или клинкера, т.е. через слой коксового фильтра. При этом оксид и силикат свинца в значительной степени восстанавливаются, и свинец переходит в черновой металл. Извлечение свинца в черновой металл в обжигово-плавильной камере повышается с 35–40 % до 90 %.

Оксид цинка из шлака при этом не восстанавливается из-за значительно большего значения энергии активации необходимой для восстановления его по сравнению с оксидом свинца. Оксид трехвалентного железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), который частично образуется в факеле, восстанавливается до оксида двухвалентного железа ( $\text{FeO}$ ) в коксовом фильтре. Восстановительный коксовый

фильтр в обжигово-плавильной камере позволяет получать шлак с невысоким содержанием оксида свинца и меньшего объема. В электротермической камере аппарата, куда переходит шлак для доработки, концентрация оксида свинца быстро снижается до 1 %.

Плавка свинцовых концентратов в аппарате КИВЦЭТ-КФ с коксовым фильтром позволяет повысить производительность аппарата, значительно улучшить качество цинковых возгонов, которые содержат мало свинца и не содержат хлора и фтора; увеличить извлечение свинца в черновой металл.

Лимитирующей стадией КИВЦЭТ-процесса является доработка шлаков в электротермической камере с восстановлением и переводом в возгоны цинка. Процесс восстановления оксида цинка экстенсивен, требует большой продолжительности, высокой температуры, большого расхода восстановителя и значительного расхода электроэнергии и не позволяет получить конечное содержание цинка в доработанном шлаке менее 2,5–3,0 %.

С целью увеличения производительности аппарата КИВЦЭТ, уменьшения расхода электроэнергии, а также снижения капитальных затрат на строительство КИВЦЭТ-установки, было предложено шлаки, получаемые при плавке, дорабатывать не в электротермической камере аппарата, а направлять на доработку методом фьюмингования, при котором значительно ускоряется восстановление и возгонка из шлака цинка. Доработка шлака фьюмингованием позволяет значительно уменьшить площадь электротермической камеры аппарата КИВЦЭТ с 22 м<sup>2</sup> до 6–8 м<sup>2</sup>, повысить удельную производительность аппарата 2,0–2,8 раза, снизить в 3–4 раза расход электроэнергии и повысить извлечение цинка в возгоны.

В [табл. 2.3](#) приведены данные процесса плавки свинцовых концентратов в аппарате КИВЦЭТ-ЦС и КИВЦЭТ-КФ с фьюмингованием шлаков.

Таблица 2.3

Показатели плавки свинцовых концентратов в аппаратах КИВЦЭТ-ЦС и КИВЦЭТ-КФ (с фьюмингованием шлаков)

Показатель	КИВЦЭТ-ЦС	КИВЦЭТ-КФ
Объем производства, тыс.т/год:		
в год по шихте	250 000	250 000
в год по свинцу	200	200
Эффективная площадь, м <sup>2</sup> :		
обжигово-плавильной камеры	9,9	9,9
электротермической камеры	22,0	8,0
Производительность печи по шихте, т/сут	220	550
Расход электроэнергии на тонну свинца, кВт·ч	250	80
Извлечение, %:		
свинца в черновой металл	91,6	99,0
свинца в цинковые возгоны	8,3	0,2
цинка в цинковые возгоны	90–92	94,0
серы в серную кислоту	92,0	94,8
Капитальные затраты, %	100	90
Эксплуатационные затраты, %	100	66



Рис. 2.16. Технологическая схема переработки свинцовых концентратов в аппарате КИВЦЭТ-КФ с доработкой шлаков методом фьюмингования

На основании опытно-промышленных испытаний определили технологические условия стабильной работы аппарата КИВЦЭТ: мокрая шихтоподготовка, глубокая сушка шихты до влажности менее 1 %, плавка сухой шихты в КИВЦЭТ-КФ с доработкой шлака с целью извлечения цинка процессом фьюмингования. Технологическая схема усовершенствованной технологии приведена на [рис. 2.16](#).

Технология переработки свинцовых концентратов, представленная на [рис. 2.16](#), позволяет вести процесс плавки с более низким расходом топлива, кислорода, низким выходом обогащенных сернистым ангидридом технологических газов. Благодаря этому снижаются капитальные и эксплуатационные затраты на охлаждение, очистку и утилизацию таких газов. Пылевынос при плавке в агрегате КИВЦЭТ-КФ составляет не более 6 %. Технология обеспечивает высокое общее извлечение свинца в черновой металл до 99 %, извлечение цинка в возгоны 94–95 %, высокую производительность плавильного агрегата с более низкой его стоимостью.



## 2.7. Рафинирование черного свинца

Черновой свинец, получаемый при плавке свинцовых концентратов любым методом, всегда содержит примеси: медь, сурьму, мышьяк, олово, висмут, благородные металлы и другие элементы. Общее содержание примесей достигает 2–10 %. Необходимость очистки (рафинирования) черного свинца обусловлена, во-первых, тем, что примеси, несмотря на малое содержание их в сплаве, сильно изменяют физические и химические свойства свинца, делая его непригодным для использования в промышленности. Во-вторых, многие примеси в черновом свинце представляют большую ценность для народного хозяйства и должны быть при рафинировании извлечены в отдельный продукт. Иногда общая стоимость примесей в черновом свинце превышает стоимость самого свинца. Состав черного свинца различных заводов приведен в [табл. 2.4](#).

Конечная степень очистки от основных примесей регламентируется ГОСТ 3778-77 ([табл. 2.5](#)).

На свинцовых заводах получают свинец марок С0, С1, С2 и С3, широко применяемых в различных отраслях промышленности. Необходимое количество особо чистого свинца (марки С00, С000, С0000, ГОСТ 3778-74) для нужд радиоэлектронной техники и для использования в новых областях науки и техники получают по специальной технологии.

Рафинирование черного свинца от примесей проводят одним из двух методов: пирометаллургическим или электролитическим (в водных растворах).

Таблица 2.4

Состав черного свинца различных заводов, %

Завод (страна)	Pb	Cu	As	Sb	Bi	Ag*	Au*
Чимкентский (Казахстан)	92–94	1,8–2,2	0,4–0,6	0,3–0,5	0,15–0,2	1 000–1 500	–
Усть-Каменогорский (Казахстан)	90–91	2,0–5,0	1,0–2,2	1,0–1,5	0,05–0,07	1 200–1 500	–
Электроцинк (Россия)	93–97	0,8–1,3	0,3–0,7	0,8–1,2	0,1–0,2	1 000–2 000	5,0
Порт-Пири (Австралия)	97–98	0,8–1,2	0,15–0,2	0,3–0,6	0,003	1 500	1,2
Трейл (Канада)	96–98	–	0,2–0,5	0,6–0,7	0,12	1 200	–
Бункер-Хилл (США)	94–96	1,8–2,3	0,5–1,0	1,5–2,0	0,02	5 000	3,0
Сан-Гавино (Италия)	95–97	1,5–2,0	0,1–0,3	1,0–1,5	0,07	800	–
Пловдив (Болгария)	95–97	1,0–3,0	0,1–0,3	0,2–0,4	0,03–0,04	800–1 300	–

\* В граммах на тонну

Состав рафинированного свинца по ГОСТ 3778-77

Марка	Pb, не менее %	Примеси, % не более								
		Ag	Cu	Zn	Bi	As	Sb	Sn	Fe	Mg, Ca, Na в сумме
C0	99,992	0,0003	0,0005	0,001	0,004	0,0005	0,0005	0,0005	0,001	0,002
C1C	99,990	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
C1	99,985	0,001	0,001	0,001	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003
C2C	99,970	0,002	0,002	0,002	0,02	0,002	0,001	0,001	0,001	0,003
C2	99,950	0,0015	0,001	0,001	0,03	0,002	0,005	0,002	0,002	0,015
C3	99,900	0,0015	0,002	0,005	0,06	0,005	0,005	0,002	0,005	0,04
C3C	99,500	0,01	0,090	0,070	0,15	0,050	0,20	0,10	0,01	–

Электролитическое рафинирование экономически выгодно проводить при небольшом содержании примесей в черновом металле, в основном, от благородных металлов и висмута на небольших по мощности заводах. Из-за малой интенсивности процесса, сложной схемы переработки электролитного шлама, больших капиталовложений, высокой токсичности электролита, при большом содержании в черновом свинце разнообразных примесей электролитическое рафинирование нецелесообразно.

В настоящее время на всех отечественных и большинстве зарубежных заводах используют пирометаллургический метод рафинирования. При огневом (пирометаллургическом) способе очистки черного металла используют различия физических и химических свойств свинца и элементов-примесей: растворимость, температура плавления или кипения, окислительную способность или сродство к сере, а также возможность образования соединений, нерастворимых в свинце.

При пирометаллургическом рафинировании из черного свинца последовательно удаляют следующие металлы:

- медь ликвацией и с помощью обработки расплава элементарной серой;
- теллур с помощью металлического натрия в присутствии едкого натра;
- мышьяк, сурьму и олово в результате окислительных операций;
- серебро и золото с помощью металлического цинка;
- цинк окислением в свинцовой ванне или в щелочном расплаве, вакуумированием и другими способами;
- висмут – удаляют металлическим кальцием, магнием, сурьмой, при этом происходит загрязнение свинца этими металлами;
- кальций, магний и сурьму качественным рафинированием.

На каждой стадии рафинирования образуются съемы (промежуточные продукты), в которые переходят примеси и часть свинца. Их подвергают самостоятельной переработке.

Существенным *недостатком* применяемой в последнее время на отечественных заводах пирометаллургической технологии рафинирования черного свинца является использование периодических процессов. При периодических процессах режим работы рафинировочного оборудования (котлов) чрезвычайно тяжелый. Температура свинца в котлах за кратковременный период изменяется от 330 до 550 °С. Частые теплосъемы, термические удары, воздействия на внутренние стенки котла агрессивных компонентов приводят к тому, что срок службы этого агрегата редко превышает два года.

#### 2.7.1. Технология пирометаллургического рафинирования черного свинца

[Технологическая схема рафинирования свинца](#) приведена на [рис. 2.17](#).

**Рафинирование свинца от меди.** Процесс обезмеживания черного свинца – начальная операция в процессах как пирометаллургического, так и электролитического рафинирования. Многостадийный процесс рафинирования свинца начинается с обезмеживания, так как медь является основной примесью (содержание ее в черновом свинце достигает 2–3 %), выход промпродуктов с ней наиболее значителен, при этом уходит в оборот основная масса свинца; обезмеживание свинца с переводом меди в промпродукт в некоторой степени затрагивает извлечение в них других металлов; освобождение от меди на начальной стадии процесса позволяет получать на последующих этапах более или менее чистые по меди промпродукты других металлов.

Процесс очистки черного свинца от меди осуществляют в две стадии: грубое и тонкое обезмеживание.

*Грубое* (предварительное) обезмеживание основано на малой растворимости меди в свинце, уменьшающееся с понижением температуры расплава.

Уменьшение растворимости меди в свинце при снижении температуры расплава обуславливает выделение кристаллов меди, количество которых увеличивается по мере снижения температуры. Кристаллы меди и ее соединений с другими примесями имеют плотность, меньшую, чем основной расплав, всплывают на поверхность, образуя так называемые медные шликеры. Шликеры удаляют с поверхности дырчатым железным ковшом (шумовкой).

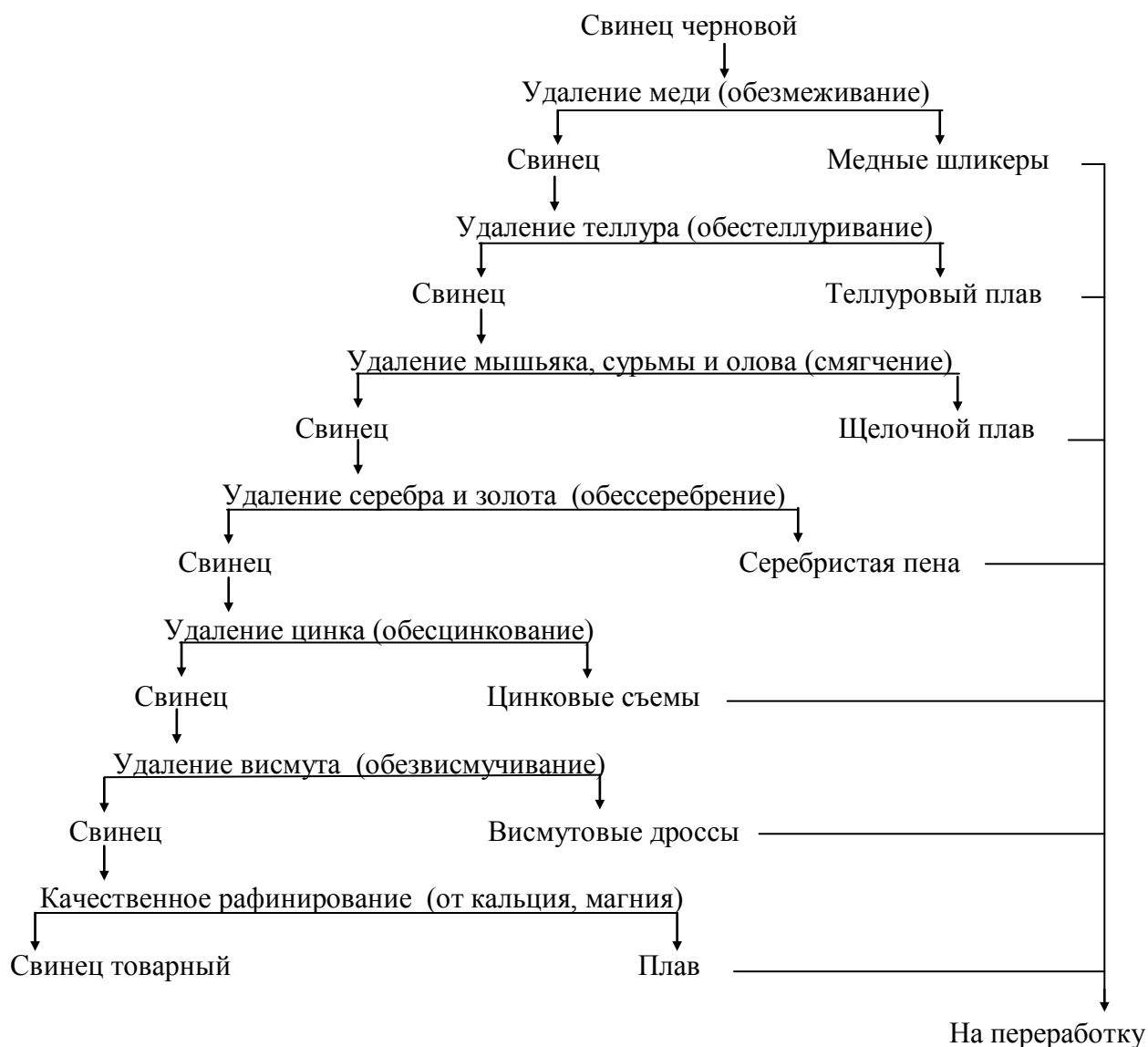


Рис. 2.17. Технологическая схема огневого рафинирования  
чернового свинца

Так как расплавленный свинец хорошо смачивает выделившиеся кристаллы меди, то в съемах (шликерах) содержится много свинца и тем больше, чем ниже температура расплава. Чтобы уменьшить унос свинца со шликерами, грубое рафинирование ведут в два приема.

Сначала черновой свинец, выпущенный из печи с температурой около 1 000 °С, охлаждают до 550–600 °С и снимают «сухие» шликеры (10–30 % Cu и 50–70 % Pb). Эти съемы отправляют на отдельную переработку. Затем температуру расплава снижают до 335–345 °С и снимают «жирные» шликеры (3–5 % Cu и 80–90 % Pb), которые отправляют в голову процесса обезмеживания для выделения из них запутавшегося свинца и перевода меди в сухие шликеры. Остаточное содержание меди в черновом свинце после грубого обезмеживания – 0,1–0,2 %.

Грубое обезмеживание может осуществляться в периодическом и непрерывном режиме.

Обезмеживание свинца в периодическом режиме проводят [в стальных котлах емкостью 150–400 т](#). Они отапливаются индивидуально. В качестве топлива используют газ, мазут; применяют также котлы с электрообогревом. Перемешивание свинца осуществляется мощной механической мешалкой.

Непрерывное обезмеживание черного свинца основано на совмещении в одном агрегате процессов ликвации и сульфидирования меди с переводом ее в богатый по меди штейн без получения твердых шлаков.

Процесс осуществляют в отражательной или электрической печи с глубокой ванной (1,7–1,9 м). Вследствие того, что расплав нагревают с поверхности, при такой глубокой ванне существует большой градиент температур: 1 100–1 300 °С на поверхности и 500–600 °С на подине. Столь высокий градиент температур определяет выделение из донного слоя свинца медных шлаков, которые за счет ликвации всплывают на поверхность расплава.

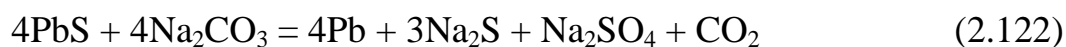
На поверхности расплава происходит сульфидирование меди с помощью богатого свинцового концентрата по реакции



Непрерывное обезмеживание черного свинца сопровождается получением медного штейна, основными составляющими которого являются сульфиды меди, свинца и натрия, сумма содержания которых составляет 85–90 %. В небольших количествах штейн также содержит сульфиды железа и цинка, присутствующие в концентрате.

Процесс непрерывного рафинирования свинца был усовершенствован введением в шихту соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), расход которой составляет 1–2 % от массы свинца.

Одним из следствий введения в шихту процесса непрерывного обезмеживания соды и твердого углерода является перевод в металлическую фазу свинца из штейна и получение сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ , необходимого для образования штейна:



Образующийся сульфид натрия способствует переходу меди в штейн по реакции



Сульфид натрия также положительно сказывается на свойствах получаемого штейна: во-первых, добавка  $\text{Na}_2\text{S}$  заметно (до 500–600 °С) снижает температуру плавления полиметаллических штейнов, во-вторых, снижает растворимость в нем свинца.

Еще один положительный эффект от введения соды в шихту непрерывного обезмеживания в том, что сода способствует образованию шлака из

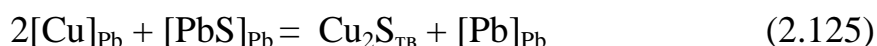
шлаковых включений черного свинца и пустой породы свинцового концентрата. Образование шлака полезно для процесса, т.к., с одной стороны, он очищает свинец от посторонних примесей, с другой, – предохраняет его от окисления воздухом.

Непрерывное обезмеживание характеризуется более высокой производительностью оборудования и меньшими потерями свинца по сравнению с периодической технологией. Но данная технология позволяет лишь частично удалить меди. Остаточное содержание меди в черновом свинце – 0,2–0,5 %, такой свинец не пригоден для использования в промышленности, поэтому требуется тонкое обезмеживание.

*Тонкое обезмеживание* черного свинца основано на введении в расплав веществ, образующих с примесями тугоплавкие соединения, не растворяющиеся в свинце. Такими веществами могут быть элементарная сера, хлористый алюминий, едкий натр в присутствии сульфидов.

В настоящее время во всем мире наибольшее распространение получил способ глубокой очистки свинца от меди с помощью элементарной серы из-за простоты его осуществления, высокой скорости процесса и небольшого расхода реагентов. Способ позволяет получить свинец с остаточным содержанием меди 0,005–0,0005 %.

Тонкое обезмеживание на всех заводах пока проводят только периодически в рафинировочных котлах при температуре 335–345 °С. В расплав с помощью мешалки вмешивают элементарную серу, расход которой не превышает 1,0–1,2 кг/т свинца. Процесс может протекать по следующим реакциям:



Для уменьшения выгорания серы, увеличения скорости и степени очистки свинца от меди серу вводят небольшими порциями в воронку, образуемую мешалкой. Сульфидные шликеры снимают с поверхности свинца после каждой загрузки серы шумовкой.

Для лучшего отделения сульфидных съёмов от свинца после вмешательства серы в котел подают древесные опилки или коксовую мелочь, которые способствуют получению более сухих шликеров. Сульфидные съёмы содержат 1–5 % Cu и 3–4 % S, остальное – свинец. Выход сульфидных шликеров составляет 2–5 % от массы свинца, их возвращают в оборот на грубое обезмеживание.

На практике процесс рафинирования свинца от меди проводят по технологическим схемам, представленным на [рис. 2.18](#), [рис. 2.19](#).

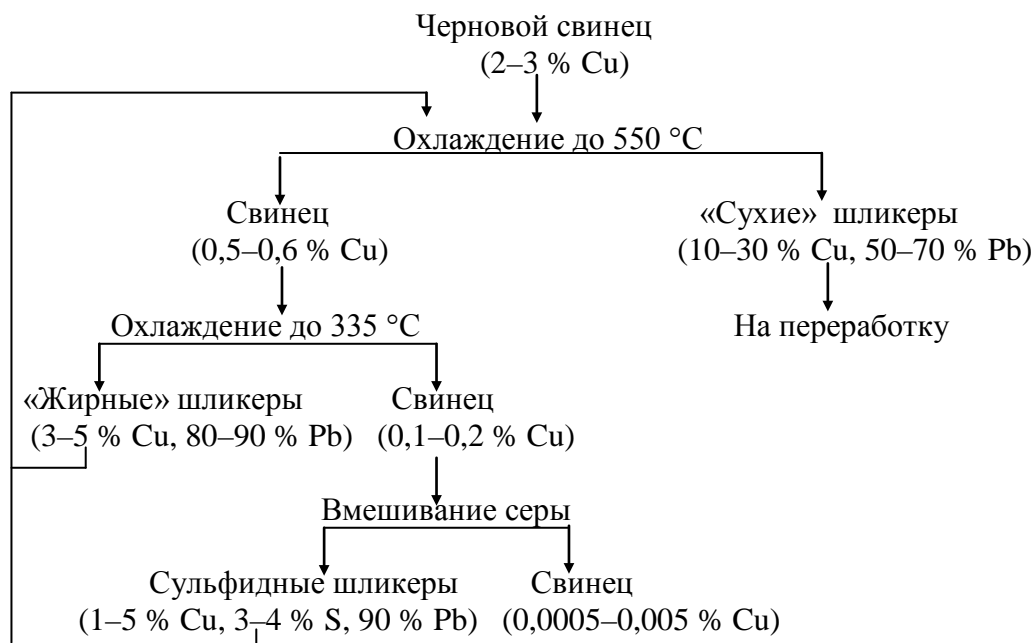


Рис. 2.18. Технологическая схема обезмеживания черного свинца с применением периодического способа грубого обезмеживания

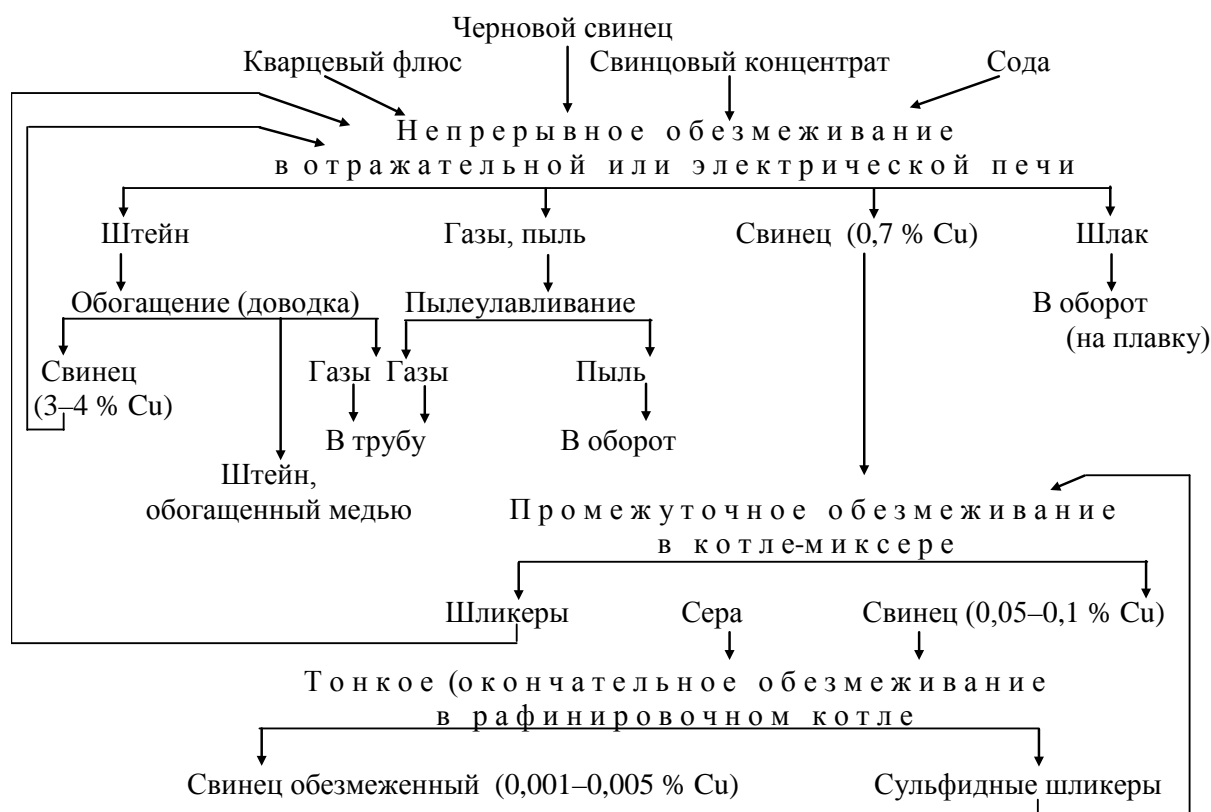


Рис. 2.19. Технологическая схема обезмеживания черного свинца с применением непрерывного грубого обезмеживания

Схема (рис. 2.18) с проведением грубого обезмеживания в периодическом режиме отличается простотой осуществления, применением несложного, недорогого оборудования, небольшим расходом недорогого реагента – элементарной серы и достаточной глубокой очисткой свинца от меди. Недостатками периодического процесса являются трудности с автоматизацией, невысокая производительность оборудования и большие потери свинца со шликерами, которые сложно перерабатывать.

Достоинствами схемы (рис. 2.19) с использованием непрерывного процесса грубого обезмеживания являются высокая производительность оборудования и перевод меди в штейн, которые легче перерабатывать, чем шликеры периодического процесса. Кроме того, со штейном теряется меньше свинца.

**Рафинирование свинца от теллура.** В процессе переработки свинцового сырья теллур на 60–70 % переходит в черновой свинец. Содержание его в рафинируемом металле равно 0,005–0,01 %.

Технология извлечение теллура из черного свинца основана на способности теллура образовывать с металлическим натрием устойчивое и практически нерастворимое в свинце соединение – теллурид натрия  $\text{Na}_2\text{Te}$ , обладающее высокой температурой плавления (953 °C), а также меньшей, чем у свинца, плотностью, что обеспечивает хорошее разделение теллурида натрия и свинца в результате ликвации  $\text{Na}_2\text{Te}$  к поверхности ванны.

$\text{Na}_2\text{Te}$  хорошо растворяется в расплавленной щелочи – NaOH. Чтобы собрать и сконцентрировать образовавшийся теллурид натрия, на поверхности свинца создают слой расплава щелочи.

С целью снижения потерь металлического натрия от возгорания в атмосфере воздуха, а также для улучшения контакта с рафинируемым металлом, натрий целесообразно вводить в ванну в виде заранее приготовленного свинцово-натриевого сплава, содержащего не более 3 % Na.

На практике процесс осуществляют следующим образом. В рафинировочный котел после съема сульфидных шликеров вводят свинцово-натриевый сплав. Натрий активно взаимодействует с теллуrom, образуя интерметаллическое соединение  $\text{Na}_2\text{Te}$ , которое всплывает на поверхность жидкого свинца. На поверхности свинца наводят слой расплава NaOH, играющего роль коллектора теллуросодержащих съемов. Процесс, проводимый при температуре 400–450 °C, протекает с очень высокой скоростью. Фактически при перемешивании и отстаивании расплава весь теллур извлекается за 5–10 мин.

Оптимальный расход натрия, обеспечивающий извлечение теллура свыше 90 % за 5–10 мин перемешивания, составляет 1 кг на 1 кг Te, расход щелочи – 0,06 % от массы рафинируемого свинца.

Полученные в промышленных условиях съемы (щелочной плав) содержат 10–30 % Te и 0,5–1,0 % Se, а также NaOH и механически увлеченный свинец. Содержание свинца в щелочном плаве – 60–70 %. Его отправляют на гидрометаллургическую переработку.



**Рафинирование свинца от мышьяка, сурьмы и олова.** Операция рафинирования свинца от мышьяка, сурьмы и олова проводится перед операцией обессеребрения, так как их наличие затрудняет процесс выделения благородных металлов.

Способы рафинирования от этих металлов основаны на том, что такие примеси обладают большим сродством к кислороду, чем свинец.

В промышленности применяют два способа рафинирования: окислительный и щелочной. Оба могут быть осуществлены в периодическом и непрерывном режимах.

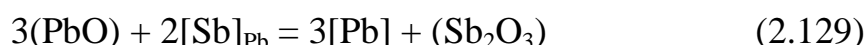
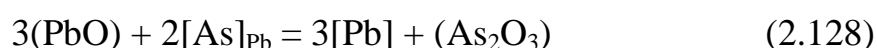
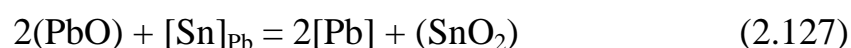
*Окислительное* рафинирование осуществляют в небольших отражательных печах путем подачи воздуха к поверхности свинцовой ванны или продувки ее воздухом при температуре 750–800 °С.

В связи с большим значением активности свинца, по сравнению со значением активностей примесей, как с термодинамических, так и кинетических позиций (у молекулы кислорода больше вероятность прореагировать с атомом свинца, чем с атомом примеси), в первую очередь кислород реагирует со свинцом по реакции



И уже глет по мере насыщения расплава должен взаимодействовать с атомами примесей, обладающими большим сродством к кислороду.

Последовательность удаления примесей в ходе окислительного рафинирования в соответствии с энергией образования оксидов такова: олово, мышьяк, сурьма:



Оксиды сурьмы, мышьяка и олова по отношению к PbO проявляют кислотный характер и образуют нерастворимые в свинце станнаты ( $a\text{PbO} \cdot b\text{SnO}_2$ ), арсениды ( $c\text{PbO} \cdot d\text{As}_2\text{O}_3$ ) и антимониты ( $e\text{PbO} \cdot g\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) различного состава. Оксидная фаза образует на поверхности свинца шлак.

Разделить примеси в ходе окислительной плавки удастся лишь частично. В начале плавки на поверхности свинца скапливается оловянистый шлак в виде порошка или тестообразной массы желтого цвета, который удаляют с поверхности свинцовой ванны шумовкой. Мышьяковистый шлак, имеющий цвет от лимонно-желтого до светло-коричневого, выпускается из печи при 700–800 °в жидком виде. Затем образуется сурьмянистый шлак, цвет которого изменяется от темно-коричневого до черного по мере увеличения концентрации в нем соединений сурьмы. Затем съемы начинают желтеть, что свидетельствует об увеличении глета в них и окончании процесса.

Содержание примесей при окислительном рафинировании можно снизить до сотых долей процента. Свинец при этом распределяется следующим образом: 90–94 % – в рафинированный свинец, 4–8 % – в шлак, 1,5–2,0 % уносится газами. Суммарный выход всех шлаков составляет 5–8 %. Шлаки содержат 65–75 % Pb и до 10–15 % Sn, As, Sb. В первых съемах преобладает олово, во вторых – мышьяк, в последних – сурьма.

Удельная производительности печи при периодическом рафинировании равна 0,2 т/(м<sup>2</sup>·ч).

При непрерывном окислительном рафинировании, благодаря интенсивному перемешиванию ванны воздухом и устранению вспомогательных операций, производительность печей возрастает в 8–10 раз (1,6–2 т/(м<sup>2</sup>·ч)).

Метод окислительного рафинирования черного свинца от олова, мышьяка и сурьмы характеризуется довольно глубокой очисткой свинца от этих примесей, в качестве реагента используется воздух. Однако и периодическому и непрерывному способу окислительного рафинирования присущи серьезные *недостатки*: большие (4–8 %) потери свинца со шлаком (а его извлечение из шлака сопряжено с большими трудностями); потери со шлаком заметного количества серебра и висмута; значительное испарение свинца и потери его с улетучиванием (до 2 %); высокая температура процесса требует больших затрат на топливо и при негерметизированной печи создает вредные условия в цехе – наблюдается циркуляция и накопление в системе мышьяка; сравнительно небольшой срок службы отражательных печей (~4 мес.).

Способ окислительного рафинирования от мышьяка, сурьмы и олова рационально использовать для рафинирования черного свинца с небольшим содержанием этих примесей – тогда процесс идет быстрее, с небольшим количеством съемов и указанные недостатки выявляются в меньшей степени.

*Щелочное рафинирование* основано на способности оксидов мышьяка, сурьмы и олова образовывать со щелочью нерастворимые в свинце соединения (Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>SbO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>).

Процесс осуществляется при температуре 400–450 °С и складывается из следующих основных этапов: окисление примесей в расплавленном свинце (в качестве окислителя на практике используют натриевую селитру (NaNO<sub>3</sub>)); взаимодействие образующихся оксидов мышьяка, сурьмы и олова с расплавом щелочи (NaOH), сопровождающееся переводом примесей в щелочной плав; разделение металлической фазы и щелочного плава с последующей их переработкой.

Процесс сопровождается следующими химическими реакциями:



При температуре процесса растворимость арсената натрия в щелочном плаве достигает 25 % (9 % As). Антимонаты и станнаты натрия при

этих условиях не растворимы и присутствуют в щелочном расплаве в виде суспензии.

Накопление примесей увеличивает вязкость щелочного плава, что может ухудшить условия разделения фаз. Максимальное содержание примесей в плаве, обеспечивающее достаточную его жидкотекучесть при температуре 400 °С, составляет по мышьяку и сурьме 21–24 % в сумме, по олову – 13 %.

Щелочное рафинирование можно проводить периодическим и непрерывным способом.

*Периодическое щелочное рафинирование* проводят при помощи специального аппарата (рис. 2.20), устанавливаемого на бортах рафинировочного котла. Основа аппарата – реакционный цилиндр, заполненный расплавом щелочи и хлорида натрия. Селитру добавляют по ходу процесса с помощью шнекового питателя. Количество щелочного расплава в аппарате достигает 3–4 т. Расход реагентов в расчете на 1 кг примеси представлен в табл. 2.6.

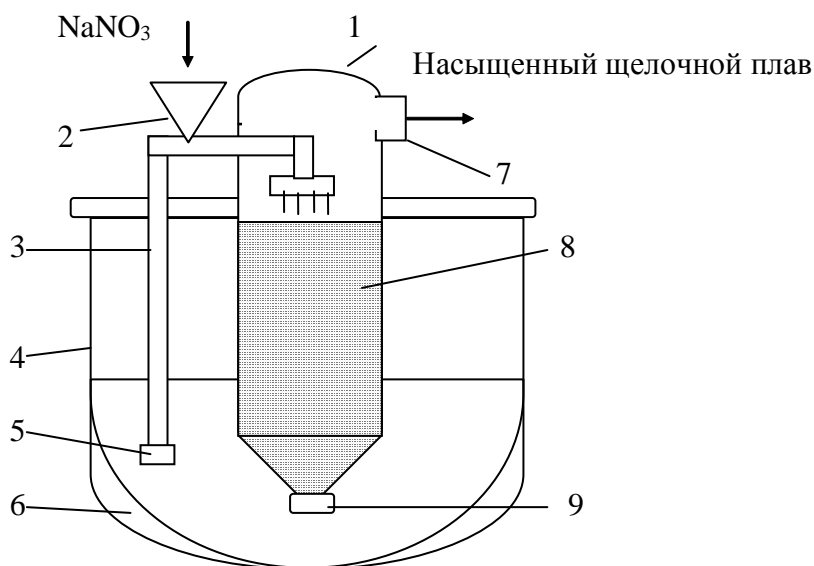


Рис. 2.20. Схема аппарата для периодического процесса щелочного рафинирования свинца от мышьяка, сурьмы и олова: 1 – реакционный аппарат; 2 – загрузочное отверстие для подачи натриевой селитры; 3 – нагнетательная труба; 4 – рафинировочный котел; 5 – насос для подачи свинца в реакционный аппарат; 6 – свинец; 7 – желоб для выгрузки щелочного плава; 8 – щелочной плав (NaOH, NaCl); 9 – клапан

Таблица 2.6

Расход реагентов на стадии щелочного рафинирования  
(на 1 кг примеси)

Реагенты	Примесь		
	As	Sn	Sb
NaOH	2,3	4,3	2,58
NaCl	0,6	0,8	0,4
NaNO <sub>3</sub>	1,0	0,52	0,62

Циркуляция свинца через слой щелочи обеспечивается двумя насосами, смонтированными на раме аппарата. Жидкий свинец разбрызгивается в виде капель; при их движении в расплаве происходит эффективное перемешивание и возникает хороший контакт между фазами, что является необходимым условием для окисления примесей. По мере насыщения расплава примесями расход селитры снижают. Операцию прекращают, когда содержание сурьмы в свинце снижается до 0,02 %, мышьяка и олова – не более 0,1 %.

Насыщенный щелочной плав вытесняют из корпуса аппарата в сливной желоб, по которому он сливается в ковш. Содержание металлического свинца в плаве не должно превышать 2–5 %, а окисленного – 1,5–2 %.

*Непрерывное щелочное рафинирование* позволяет устранить затраты времени на вспомогательные операции, стабилизировать состав продуктов и снизить окисление свинца и переход его в плавы.

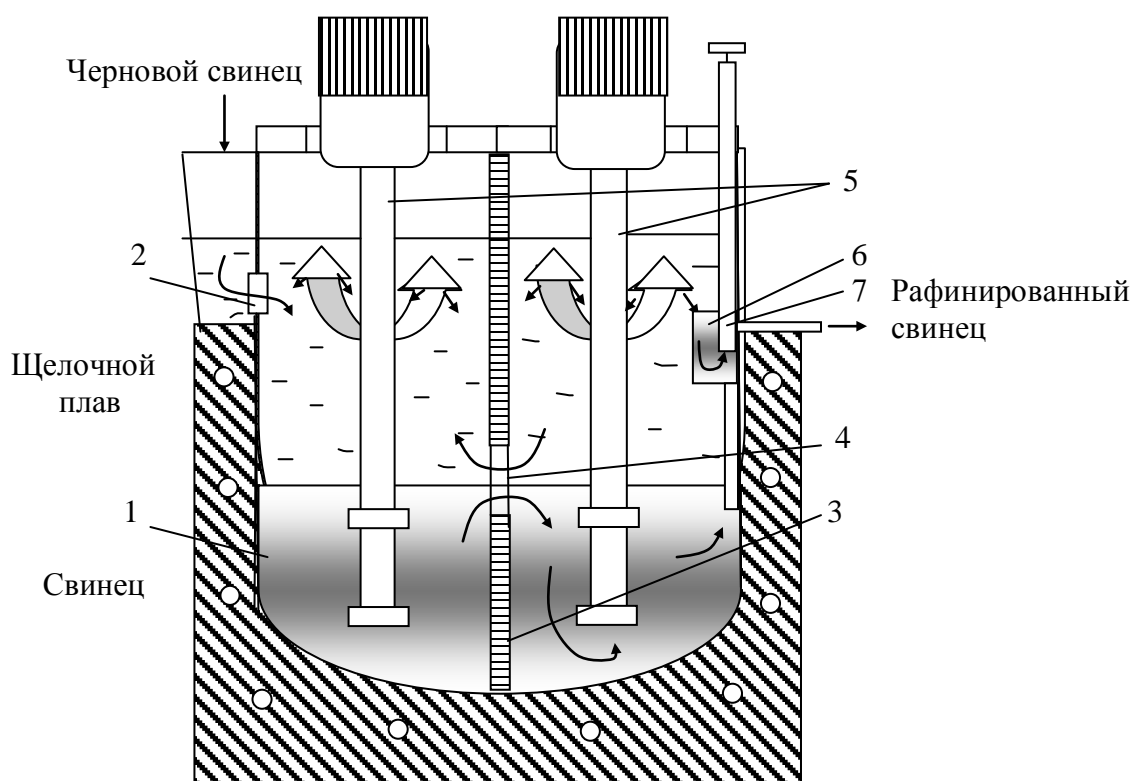


Рис. 2.21. Схема аппарата для непрерывного щелочного рафинирования свинца: 1 – котел; 2 – окно для загрузки черного свинца; 3 – перегородка; 4 – окно; 5 – насосы; 6 – сборник; 7 – сифон

[Аппарат для непрерывного рафинирования](#) (рис. 2.21) представляет собой котел, разделенный перегородкой на две камеры, сообщающиеся между собой через окно. Насосы, установленные в каждой камере, служат для перекачки свинца из нижней части котла в область щелочного расплава (смесь NaOH и NaCl).

В аппарате осуществлен принцип противотока. В первую камеру поступает исходный свинец с высоким содержанием примесей и плав из второй камеры, частично насыщенный примесями и содержащий много окисленного свинца и, возможно, селитры (селитру в первую камеру не загружают). В первой камере происходит лишь частичное рафинирование свинца за счет окисленных форм свинца и предельное насыщение плава примесями при одновременном обеднении его свинцом. Насыщенный примесями плав выпускают из аппарата через сливной порог на грануляцию.

Окончательное рафинирование свинца происходит во второй камере, куда свинец из первой камеры поступает через окно в перегородке. Во вторую камеру подают свежую щелочь и селитру. Плав во второй камере не насыщен примесями.

Очищенный от мышьяка, олова и сурьмы свинец через сборник и сифон направляют на последующую переработку. Технологические условия и расход реагентов при непрерывном щелочном рафинировании аналогичны периодическому процессу.

Для свинца с невысоким содержанием примесей ( $As + Sn + Sb \leq 0,2-0,5 \%$ ) в целях экономии реагентов можно проводить процесс щелочного рафинирования с получением твердых плавов. Для этого на поверхность свинца в котел или в реакционный цилиндр загружают небольшое количество едкого натра (примерно в 10 раз меньше, чем при рафинировании на жидких плавах) и включают мешалку. Для окисления примесей увеличивают дозу натриевой селитры в 2,0–2,5 раза по сравнению с рафинированием на жидких плавах.

В этих условиях происходит интенсивное окисление не только примесей, но и свинца, в результате чего температура свинца достигает 550–600 °С. Недостаток щелочи и обилие окисленных соединений свинца и примесей приводит к образованию твердых плавов, которые удаляют с поверхности свинца с помощью шумовки.

Обычно расходуют 1,5–2,0 кг NaOH и 15–17 кг NaNO<sub>3</sub> на 1 т свинца. Выход плава составляет 8–12 % от массы свинца. Плавы содержат 50–70 % Pb (в виде оксидов и металла), 3–5 % Sb, 2–5 % As.

Щелочное рафинирование, по сравнению с окислительным, имеет ряд *преимуществ*. К ним относятся: высокое прямое извлечение свинца (до 99,5 %); получение примесей в виде соединений, из которых легко выделять селективные промпродукты, содержащие мышьяк, олово, сурьму; низкая температура процесса; более высокое качество получаемого свинца. К недостаткам способа следует отнести большую продолжительность операции, высокую стоимость реагентов и сложность гидрометаллургической схемы переработки плавов.

**Очистка свинца от благородных металлов.** В черновом свинце содержится до 3 кг/т благородных металлов, главным образом серебра. Поэтому операцию очистки свинца от благородных металлов называют обессеребрение. Свинцовые заводы – основные производители серебра.

Благородные металлы могут быть удалены из свинца следующими способами: окислительным плавлением (купелированием), дробной кристаллизацией, очисткой цинком.

При окислительном плавлении свинец продувают воздухом при 900–960 °С. Весь свинец при этом окисляется, а золото и серебро получают в остатке в виде сплава. А оксид свинца затем восстанавливают до металла. Остаточное содержание благородных металлов в восстановленном свинце составляет 20 г/т. Процесс сопровождается большими потерями металлов (свинца, золота, серебра), низким качеством очистки и большими эксплуатационными расходами.

Дробная кристаллизация основана на явлении ликвации. При медленном охлаждении свинца в интервале температур 324–304 °С происходит кристаллизация чистого свинца на поверхности расплава, а благородные металлы накапливаются в маточном расплаве. Когда концентрация благородных металлов в маточном расплаве достигает 2 %, производят купелирование. В очищенном свинце содержится до 16 г/т благородных металлов.

Наиболее эффективный способ обессеребрения свинца основан на способности золота и серебра образовывать с металлическим цинком прочные интерметаллические соединения с высокой температурой плавления. Цинк при этом в свинце почти не растворяется. Плотность образующихся твердых сплавов меньше, чем у свинца, и они всплывают на поверхность свинцовой ванны в виде твердой пены, которую удаляют. Остаточное содержание в свинце благородных металлов не превышает 5 г/т.

Основная реакция процесса обессеребрения может быть записана следующим образом:



Золото в процессе очистки свинца от благородных металлов удаляется в первую очередь, что связано с большим сродством этого металла к цинку, чем у серебра. Поэтому при небольшой добавке цинка можно золото выделить в отдельный сьем:



На большинстве заводов мира процесс обессеребрения проводят в периодическом режиме в стандартных рафинировочных котлах в два этапа по технологической схеме, представленной на [рис. 2.22](#).

Процесс обессеребрения начинается с растворения в свинце богатой по свинцу оборотной пены, масса которой составляет 10–12 % от массы свинца. Растворение проводят при температуре 530 °С и интенсивном перемешивании расплава. После снижения температуры до 510–480 °С снимают всплывшую богатую товарную серебристую пену, которую направляют на специальную переработку. Выход ее составляет 1–2 % от массы свинца, и она содержит:

60–100 кг/т Ag; 100–200 г/т Au; 25–30 % Zn; 60–70 % Pb; до 1 % Cu; 0,2–0,3 % Sb; 0,05 % Bi и пр. В свинце после съема богатой пены содержится не более 150–300 г/т серебра.

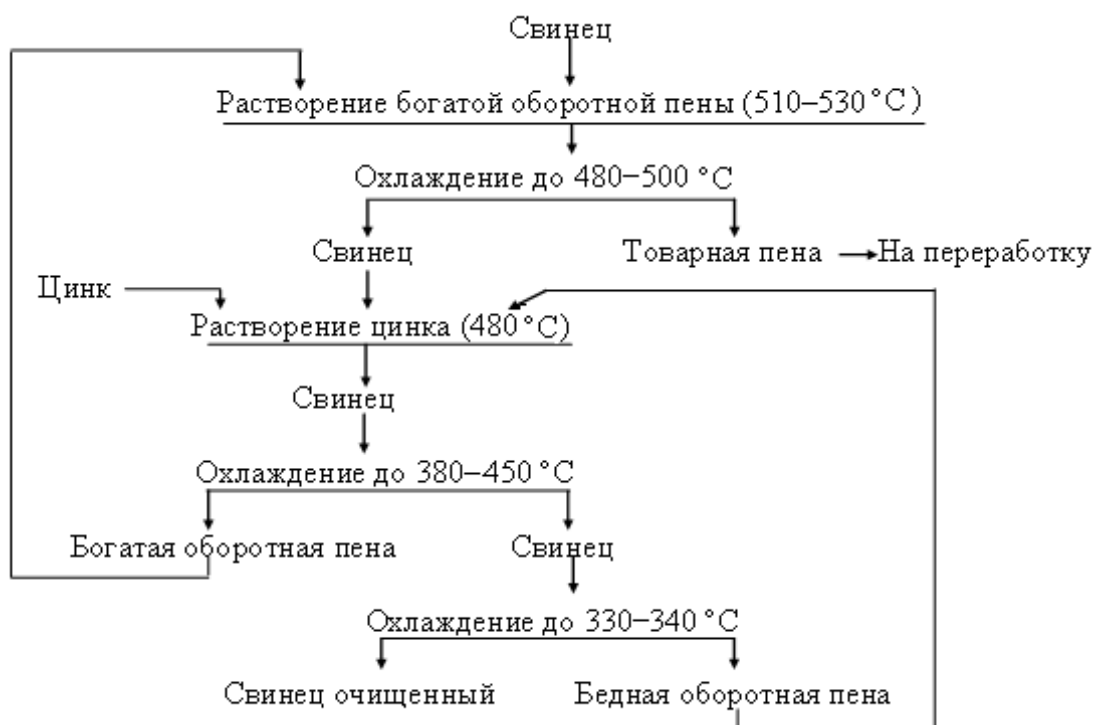


Рис. 2.22. Технологическая схема удаления благородных металлов из свинца

Затем в котел загружают металлический цинк в виде чушек или оборотных материалов. Удельный расход цинка составляет 10–12 кг на тонну свинца. Процесс проводится при температуре 480–330 °С. Съем пены производится с помощью либо шумовки, либо специального пресса. В зависимости от температуры съема оборотной пены ее подразделяют на две группы: первая – богатая оборотная пена, снятая в интервале температур 380–450 °С и вторая – бедная пена, снятая в интервале температур 340–330 °С. В полученном после рафинирования свинце остается 1–3 г/т серебра и следы золота.

К недостаткам обессеребрения свинца цинком в периодическом варианте следует отнести трудоемкость операции, ее большую продолжительность и применение ручного труда. Эти недостатки в значительной мере устраняются в непрерывном процессе обессеребрения свинца цинком, впервые примененном на заводе «Порт-Пири» (Австралия), а затем на заводе «Монтерей» (Мексика).

Процесс непрерывного рафинирования осуществляют в высоком (5–7 м) котле цилиндрической формы с переходом в коническую в верхней части (рис. 2.23). Котел наполняют обессеребренным свинцом. В верхней части котла создают слой расплавленного цинка (толщиной до 1 м). Черновой сви-

нец подают в верхнюю часть котла, где он при температуре 600–650 °С насыщается цинком и медленно опускается вниз, так как вблизи дна расположен сифон, через который отводят обессеребранный свинец.

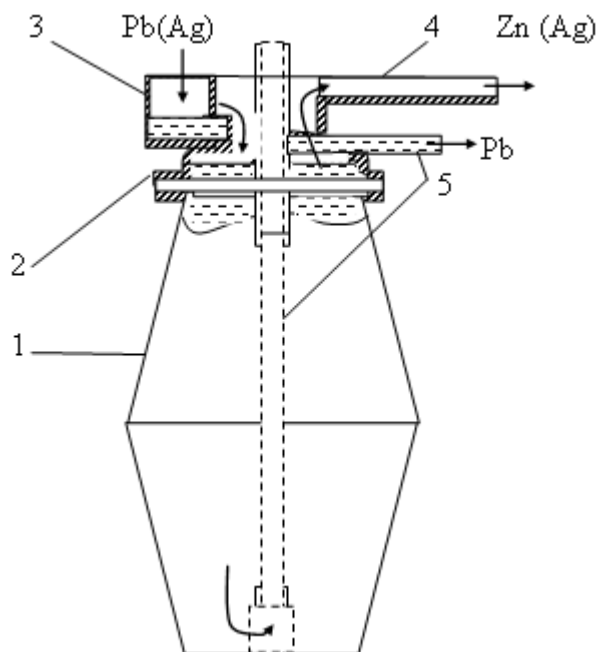


Рис. 2.23. Схема для непрерывного обессеребления свинца цинком: 1 – котел; 2 – чугунная сменная гильза; 3 – карман для заливки свинца; 4 – желоб для выгрузки цинксербряного сплава; 5 – сифон для выпуска свинца

При движении расплава вниз температура его понижается и, соответственно, снижается предел насыщения его цинком и серебром. Из свинцового слоя непрерывно выделяются и ликвируют в цинковый слой кристаллы интерметаллических соединений серебра и золота с цинком. При достижении в слое цинка концентрации серебра 15–20 % поднимают в котле уровень свинца и вытесняют частично или полностью цинксербряный сплав в желоб для выгрузки сплава.

Охлаждение котла проводят так, чтобы температура свинца на дне была близка к точке затвердевания (около 330 °С). Это обеспечивает высокую степень очистки свинца от благородных металлов.

Непрерывное обессеребление обладает рядом преимуществ по сравнению с периодическим. К их числу относятся: высокая производительность, обусловленная устранением затрат времени на вспомогательные операции (разогрев и охлаждение свинцовой ванны, введение цинка, съем пены и т.д.); более глубокая очистка свинца от благородных металлов (содержание серебра в обессеребренном свинце – 0,7–1,5 г/т); резко улучшается качество товарной пены: выход пены сокращается в 2–3 раза, содержание серебра в ней возрастает в 2–3 раза, потери свинца в пене уменьшаются в 7–10 раз.

**Очистка свинца от цинка.** После операции обессеребления, при которой в металл был введен металлический цинк, содержание его в свинце достигает 0,5–0,7 %. Поэтому в общем цикле рафинирования свинца от при-



месей предусмотрена специальная операция обесцинкования, которая проводится после удаления благородных металлов.

Очистку свинца от цинка можно осуществить различными способами: окислительным, щелочным и вакуумным.

*Окислительное рафинирование* основано на большем сродстве кислорода к цинку, чем к свинцу, и на низкой растворимости соединений окисленного цинка в жидком свинце.

Рафинирование осуществляется путем продувки через свинец воздуха, водяного пара или кислорода. Окисление воздухом ведут при температуре 800–900 °С в отражательных печах.

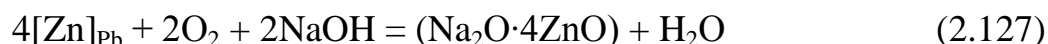
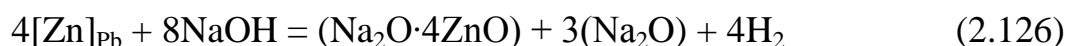
Основная реакция процесса:



В процессе окисления на поверхности свинца образуются порошкообразные цинксодержащие дроссы, которые периодически удаляют шумовкой. Окислительным рафинированием можно снизить содержание цинка в свинце до 0,0004 %.

Окислительное рафинирование имеет существенные *недостатки*: длительность процесса (до 24 ч); значительные потери свинца с отходящими газами и со съемами; вредные и тяжелые условия труда.

*Щелочное рафинирование* свинца от цинка проводят таким же образом, как и щелочное рафинирование свинца от мышьяка, сурьмы и олова. Отличие состоит только в том, что вводить в расплав селитру ( $\text{NaNO}_3$ ) не нужно, так как цинк хорошо окисляется и кислородом воздуха, и едким натром ( $\text{NaOH}$ ):



Цинкат натрия нерастворим в свинце и практически нерастворим в щелочном плаве. Плав получается гетерогенный. Для обеспечения подвижности плава содержание цинка в нем не должно превышать 20 %. Содержание цинка в свинце после щелочного рафинирования составляет 0,002 %.

Способ *вакуумного обесцинкования* впервые был применен на заводе «Геркулениум» (США). В связи с возможностью быстрой регенерации цинка и хорошими условиями труда способ быстро завоевал признание и сейчас применяется на большинстве свинцовых заводов.

Процесс селективного пирометаллургического разделения цинка и свинца основан на различии давления паров этих металлов при высоких температурах.

Обычная конструкция аппарата для периодического вакуумного рафинирования свинца от цинка представляет собой водоохлаждаемый цилиндр, опущенный в котел с жидким свинцом, который создает гидравлический за-

твор. С помощью вакуум-насосов в системе достигается разрежение  $10^4$  Па. Водоохлаждаемые стенки аппарата обычно служат конденсатором для паров металлического цинка. Для ускорения процесса применяется перемешивание расплава с помощью насосов или механических мешалок. Процесс проводится при температуре 560–620 °С в течение 4–8 ч. Конденсат содержит 80–90 % Zn и 10–20 % Pb и возвращается на операцию обессеребрения. В свинце остается 0,05 % цинка. Степень его отгонки составляет 95 %.

На ряде зарубежных заводов процесс обесцинкования проводят по [схеме непрерывного вакуумного рафинирования](#), например на заводе «Порт-Пири» (Австралия).

Установка представляет собой серию котлов с приваренными к их днищам трубкам, расположенными в топке. Пройдя последовательно три котла, свинец нагревается до 580–620 °С, с помощью сифона перетекает в котел-питатель, из которого по барометрической трубе за счет разности давления поступает в вакуумный котел.

В вакуумном котле свинец заполняет полость под конусом и по распределительным трубам вытекает на коническую испарительную поверхность. Из пленки свинца на поверхности конуса цинк испаряется и конденсируется на водоохлаждаемой крышке вакуумного котла. Крышку-конденсатор заменяют через 16 ч после осаждения на ней 2–3 т осадка, содержащего 90–95 % Zn и 5–10 % Pb. Обесцинкованный свинец (0,03–0,09 % Zn) стекает на дно котла и непрерывно отводится через трубу с гидравлическим затвором.

Разрежение в котле поддерживается вакуум-насосом, всасывающая труба которого введена внутрь котла. Остаточное давление в вакуум-котле составляет 2,0–2,7 Па. Производительность установки равна 16–37 т/ч свинца.

**Очистка свинца от висмута.** Концентрация висмута в черновом свинце редко превышает десятые доли процента (до 0,4 %). По своим физико-химическим свойствам этот металл очень близок к свинцу, самостоятельных руд не образует. В кристаллической решетке галенита замещает свинец. Мировое производство этого металла относительно невелико (около 4 500 т) и целиком связано со свинцовой подотраслью.

Очистка свинца от висмута осуществляется с помощью способа Кролля-Бетгертона. В основу метода положена способность висмута образовывать интерметаллические соединения с кальцием и магнием, обладающими высокой температурой плавления.

Плотность получаемых в ходе процесса интерметаллидов значительно ниже плотности свинца. Висмутовые съемы – дроссы – удаляются с поверхности свинцовой ванны шумовкой и направляются на специальную переработку. Содержание висмута в очищенном свинце составляет 0,01–0,005 %.

С помощью кальция и магния не удается довести свинец до необходимой кондиции по висмуту. Поэтому на практике проводят так называемое тонкое обезвисмучивание, заключающееся в добавлении в свинцовую ванну металлической сурьмы. Предполагается, что при добавлении сурьмы обра-

зуются более стойкие интерметаллические соединения. Введение в свинцовый расплав сурьмы позволяет очистить свинец от висмута до 0,005–0,004 %

Обезвисмучивание свинца проводят в периодическом режиме по двум принципиальным схемам: по схеме с оборотом бедных по висмуту дрессов на начальную операцию и по схеме с выводом всех дрессов (богатых и бедных) на самостоятельную переработку.

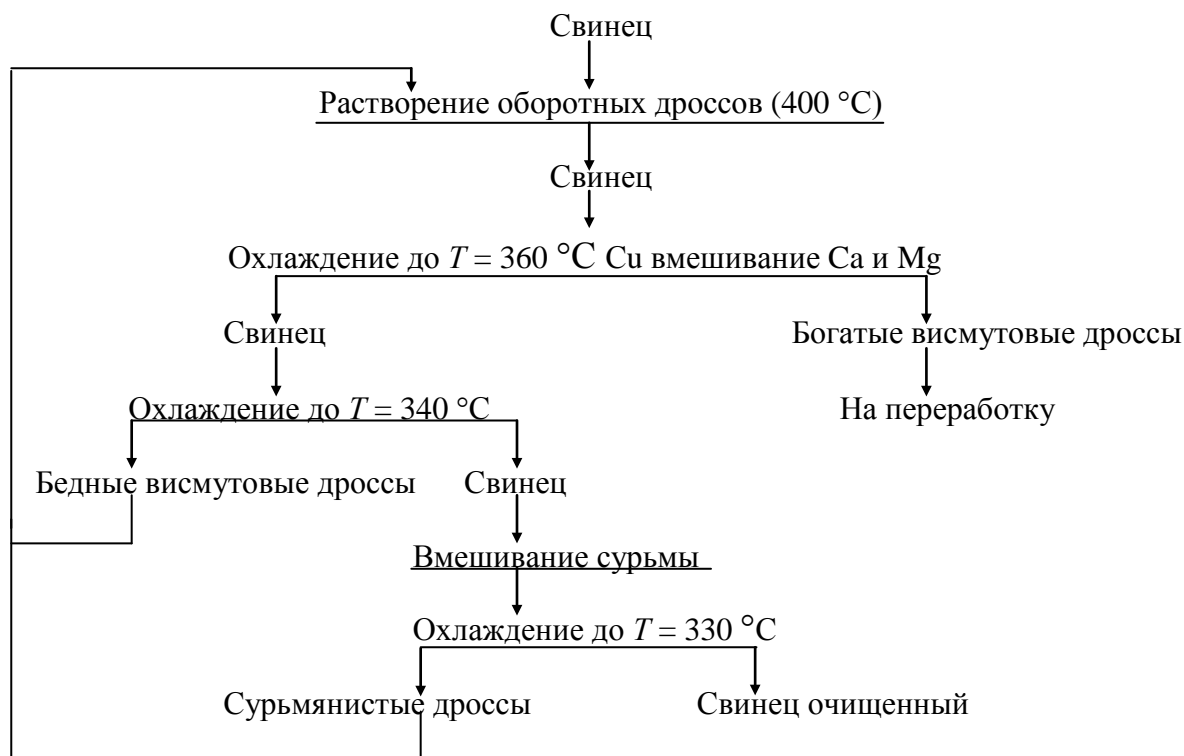


Рис. 2.24. Технологическая схема обезвисмучивания свинца с циркуляцией дрессов

Схема обезвисмучивания с циркуляцией дрессов представлена на [рис. 2.24](#). Для очистки от висмута свинец после обесцинкования, а на некоторых заводах после обессеребрения, переводят в котел, предназначенный для этой операции. При температуре ванны 400 °C растворяют в ней блоки оборотных висмутовых дрессов с предыдущей операции.

Растворение кальция и магния проводят при 360–370 °C. Кальций растворяют в свинце с помощью специального аппарата, представляющего собой подвешенный к раме перфорированный цилиндр-корзину, объем которого рассчитан на все количество требуемого кальция. Во избежание попадания кусков кальция на поверхность ванны и их сгорания в атмосфере воздуха корзину делают сплошной и конусообразной. Внутри цилиндра помещена мешалка.

После загрузки кальция в цилиндр через окно аппарат устанавливают мостовым краном на котел так, чтобы цилиндр был полностью под слоем

свинца. Аппарат с кальцием прогревают 3–5 мин, включают мешалку и перемешивают кальций со свинцом в течение 15–20 мин. Снимают с котла аппарат, забрасывают на поверхность свинца магний и перемешивают свинец мешалкой 30–40 мин для растворения магния и дорастворения кальция.

При температуре 360 °С снимают богатые дростсы. Выход богатых дростсов равен 2–3 % от массы свинца, содержание висмута в них составляет 3–5 %. Богатые дростсы направляют на специальную переработку.

Затем котел охлаждают до 340–350 °С и снимают бедные дростсы, содержащие 0,5–2,0 % Вi. После съема бедных дростсов в свинце остается 0,015–0,007 % Вi.

В случае необходимости получения свинца высших марок (С0, С1) проводят тонкое обезвисмучивание сурьмой. Сурьму растворяют в свинце при температуре не выше 350 °С в количестве 0,2–0,3 кг/т свинца. Свинцовую ванну перемешивают 45–60 мин, отстаивают и снимают сурьмянистые дростсы. Выход сурьмянистых дростсов составляет 3–4 %. Их возвращают в оборот.

Продолжительность операции обезвисмучивания при получении свинца высших марок равна 8–12 ч.

К достоинствам обезвисмучивания с циркуляцией дростсов относится высокая степень использования реагентов, к недостаткам – большая продолжительность операции и высокие трудовые затраты.

По схеме обезвисмучивания с выводом дростсов процесс начинают с растворения кальция и магния при 370 °С. Выключают обогрев котла и по мере охлаждения ванны до 340 °С снимают дростсы. Затем проводят тонкое обезвисмучивание сурьмой. Все получаемые дростсы (богатые, бедные, сурьмянистые) перерабатывают совместно в отдельном котле. Суммарный выход всех дростсов составляет 10–12 % от массы свинца, в них содержится 1–2 % Вi.

Обезвисмучивание с выводом дростсов упрощает процесс рафинирования свинца, однако необходимость дополнительной операции доводки дростсов, а также повышенный на 25 % расход кальция и магния значительно снижают достоинства этого способа обезвисмучивания.

**Качественное рафинирование свинца (от кальция и магния).** После обезвисмучивания в свинце остается 0,03–0,07 % кальция и 0,12–0,18 % магния, а также некоторые количества сурьмы и цинка.

Цель качественного рафинирования – очистка свинца от этих примесей-реагентов. Для их удаления проводят окончательное рафинирование свинца продувкой его воздухом (при 750–800 °), хлорированием (при 400–500 °С) или щелочным способом. Чаще всего применяют последний способ.

Процесс проводят в обычных рафинировочных котлах с добавкой щелочи (NaOH) и селитры (NaNO<sub>3</sub>). Кальций, магний и сурьма обладают высоким сродством к кислороду и поэтому легко окисляются непосредственно селитрой, кислородом воздуха или глетом, образующимся при взаимодействии NaNO<sub>3</sub> с жидким свинцом:





Расход щелочи небольшой и рассчитан на получение твердых плавов, которые снимают с поверхности свинца шумовкой. Выход плавов составляет 3–5 % от массы свинца, содержание свинца в них 45–55 %. В плавы переходит от 1,5 до 3,8 % свинца в виде  $\text{PbO}$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

Практика проведения процесса заключается в следующем. После обезвисмучивания свинец разогревают до 400–420 °С, и на поверхность расплава при перемешивании загружают щелочь и селитру. За счет экзотермических реакций окисления примесей и свинца температура ванны поднимается до 600–650 °.

Заводы, проводящие совместную очистку от кальция, магния, сурьмы и цинка, расходуют 2,5–3,6 кг щелочи и 1,5–2,8 кг селитры на 1 т свинца. Если до обезвисмучивания свинец был очищен от цинка, то расход реагентов снизится на 50–70 %.

Плавы качественного рафинирования перерабатывают совместно с общей шихтой, направляют их на агломерацию или непосредственно в шахтную печь.

Полученный после этой заключительной операции свинец разливают на карусельной или ленточной разливочной машине в чушки массой 30–40 кг, которые являются конечной продукцией заводов.

### 2.7.2. Технология электролитического рафинирования черного свинца

Электролитическое рафинирование свинца применяют реже, чем огневое, хотя промышленное применение электролиза свинца известно с 1903 г. (завод «Трейл», Канада). Электролизом рафинируют около 20 % производимого в мире свинца. В настоящее время доля свинца, рафинируемого электролитическим способом, возрастает. Особенно широко используют электролитическое рафинирование заводы Японии, Италии и Канады. Внедрение электролитического рафинирования свинца стимулирует возможность получения свинца высокой чистоты в одну-две стадии. Однако малая интенсивность процесса и сложная схема переработки электролитного шлама сдерживают широкое распространение этого способа рафинирования на свинцовых заводах.

Процесс электролитического рафинирования заключается в растворении анода, отлитого из черного металла, и осаждении свинца в виде чистого марочного металла на катоде. Примеси черного свинца остаются в виде шлама на аноде или переходят в электролит, не осаждаясь на катоде.

Поведение примесей при электролизе во многом зависит от положения их в ряду напряжений. При растворении анода вместе со свинцом переходят

в электролит все, более электроотрицательные, чем свинец ( $\varphi^\circ = -0,126$  В), элементы: цинк, железо, никель, олово.

Эти элементы не восстанавливаются на катоде и накапливаются в электролите. Наибольшую опасность для совместного восстановления на катоде представляет олово, электродный потенциал которого ( $-0,136$  В) настолько близок к потенциалу свинцового электрода, что небольшая поляризация катода, необходимая для обеспечения скорости процесса, перекрывает разницу в электродных потенциалах и обеспечивает олову совместный разряд со свинцом. Поэтому олово перед электролизом должно быть удалено из свинца огневым рафинированием.

Элементы, более электроположительные, чем свинец (сурьма, мышьяк, висмут, медь, серебро, золото), не растворяются в электролите и остаются на аноде, образуя шлам.

Но если эти элементы попадут в электролит, то выделятся на катоде в первую очередь и загрязнят свинец. Поэтому важнейшая задача электролитического рафинирования – не допустить растворения этих элементов, обеспечить их полный переход в шлам.

Из электроположительных примесей наибольшие трудности доставляет медь. Она пассивирует анод, обуславливая необходимость увеличения анодной поляризации для поддержания скорости процесса на приемлемом уровне. В результате появляется возможность растворения в электролите сурьмы, мышьяка и других примесей. В связи с этим медь, как и олово, должна быть удалена из свинца до электролиза.

Для электролиза черного свинца был предложен ряд электролитов: водный раствор кремнефтористого свинца  $\text{PbSiF}_6$  и кремнефтористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , раствор борофтористого свинца  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_3$  и борофтористоводородной кислоты  $\text{HBF}_4$ , фенолсульфоновый, перхлоратный и сульфаминовый растворы.

В настоящее время в промышленности используется преимущественно кремнефтористоводородный электролит. Он представляет собой водный раствор  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{PbSiF}_6$ . Такой электролит обладает достаточно хорошей электропроводностью. В чистом электролите на катоде происходит восстановление ионов свинца и водорода:



Происходит преимущественно восстановление свинца. Это объясняется тем, что для выделения свинца на катоде с необходимой скоростью достаточно незначительной поляризации ( $< 0,1$  В), тогда как перенапряжение ионов водорода при  $25^\circ\text{C}$  и катодной плотности тока  $100 \text{ А/м}^2$  составляет  $1,09$  В.

На аноде происходит растворение свинца:



При небольшой поляризации анода, обеспечивающей необходимую скорость растворения свинца, электроположительные примеси остаются на поверхности анода, образуя губчатый осадок (шлам). По мере растворения анода толщина осадка увеличивается.

Толщина и структура осадка на аноде оказывает существенное влияние на показатели электролитического рафинирования. Увеличение толщины осадка затрудняет диффузию ионов свинца в раствор, обуславливая возрастание концентрационной поляризации анода. При этом создаются условия для перехода в электролит электроположительных примесей (Sb, As, Bi).

Для обеспечения чистоты катодного свинца и снижения анодной поляризации необходимо снизить анодную плотность тока (скорость растворения свинца) и уменьшить толщину осадка. Последнее достигается сокращением времени пребывания анода в ванне под током.

Для обеспечения высоких показателей процесса электролитического рафинирования свинец предварительно подвергают очистке от меди и олова. Некоторые заводы (главным образом, заводы Японии) перед электролизом проводят щелочное рафинирование даже при отсутствии олова с целью очистки исходного свинца от сурьмы и мышьяка, что позволяет получить более чистый катодный металл и упростить технологию переработки шлама.

Электролиз свинца ведут в железобетонных ваннах, футерованных изнутри хлорвиниловыми листами. Размеры ванн: длина 2,7–4,0 м; ширина 1,0 м; глубина 1,05–1,5 м. В каждой ванне устанавливают от 24 до 40 анодов и от 25 до 41 катода. Расстояние между центрами анодов составляет 100–110 мм. Ванны включают последовательно, аноды и катоды – параллельно.

Свинец, подвергаемый рафинированию, расплавляют в котле и на машине карусельного типа отливают аноды в виде пластин с заплечиками, которыми они опираются на борта ванны. Толщина анодов (20–40 мм) зависит от количества примесей, содержащихся в свинце: чем больше примесей, тем меньшей толщины делают анод. Масса свинцовых анодов – 150–200 кг.

Катодные листы в настоящее время отливают при помощи водоохлаждаемого вращающегося барабана, погруженного на небольшую глубину в расплавленный свинец. Барабан вращается вокруг горизонтальной оси со скоростью 10 об/мин. Тонкий слой металла, кристаллизующийся на поверхности барабана, снимают в виде непрерывной ленты. Катодные матричные листы обычно выполняют толщиной 0,8–1,0 мм.

Электролит готовят на месте. Из плавикового шпата и крепкой серной кислоты сначала получают плавиковую кислоту. Раствором плавиковой кислоты обрабатывают мелкую фракцию кварцевого песка. Полученный водный раствор кремнефтористоводородной кислоты содержит 33 %  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Насыщение его свинцом проводят путем растворения в нем глета.

На практике обычно применяют электролиты, содержащие 65–90 г/л свинца в виде  $\text{PbSiF}_6$  и 70–95 г/л свободной  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Температуру электролита поддерживают в интервале 35–50 °С.

Для получения плотных гладких осадков в электролит добавляют клей (0,2–0,4 кг/т свинца) и гулак (0,4–0,8 кг/т свинца).

Электролиз проводят при анодной плотности тока 140–220 А/м<sup>2</sup>. Первоначальное напряжение на ванне равно 0,4–0,5 В, затем за счет поляризации анода оно поднимается до 0,6–0,8 В.

Через 3–6 сут свинцовые аноды извлекают из ванны, очищают от шлама и повторно возвращают на электролиз. Они служат еще 3–6 сут до растворения 70–80 % от первоначальной массы. Шлам удерживается на аноде в течение всего периода его электролитического растворения.

Аноды, предназначенные для очистки от шлама, завешивают в ванны, где между анодами проходят резиновые трубки, в которые подают сжатый воздух. Аноды краном протаскивают между трубками, и практически весь шлам (97–98 %) снимается. Остатки шлама смывают с анода вращающимися щетками в заполненные водой ванны.

Катоды, извлеченные из ванны, промывают водой и направляют в котлы для переплавки и дополнительного рафинирования от сурьмы и мышьяка. Катоды плавят при 450 °С под слоем едкого натра с механическим перемешиванием. Расход NaOH составляет 0,7–0,8 кг/т свинца. С поверхности свинца снимают порошкообразные оксиды, а свинец направляют на разлив.

При электролизе черного свинца выход по току равен 95–97 %. Расход электроэнергии составляет в среднем 140–200 кВт·ч/т катодного свинца. Рафинирование методом электролиза обеспечивает получение рафинированного свинца чистотой 99,995–99,997 %.

Производство рафинированного свинца составляет в настоящее время примерно 9 млн т в год. Мировое потребление свинца растет в основном за счет азиатских регионов.

Из-за высоких темпов роста стоимости свинца на Лондонской бирже металлов он получил название «стремительный синец».



### 3. МЕТАЛЛУРГИЯ ЦИНКА

Для извлечения цинка из концентратов применяют два способа: пирометаллургический (дистилляционный) и гидрометаллургический (электролитический).

Исторически первым способом был пирометаллургический (см. [рис. 1.2](#)). Технология способа и аппаратное оформление процесса связаны с особенностями восстановления цинка из оксида. Восстановление оксида цинка до металла углеродом и СО происходит при температуре 1 000–1 100 °С, а температура кипения получаемого при этом цинка – 906 °С.

Реакции восстановления



сопровождаются выделением газообразного цинка, его возгонкой (дистилляцией). Компоненты пустой породы остаются при этом в твердом виде. Конденсацией поров можно получить жидкий металлический цинк.

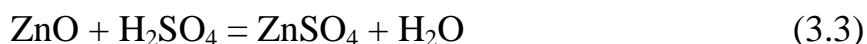
*Достоинствами* пирометаллургической схемы получения цинка являются ее малостадийность, сравнительно высокое прямое извлечение цинка в металл (93 %), использование высокопроизводительного оборудования непрерывного действия и возможность перерабатывать низкокачественное сырье с высоким содержанием железа, мышьяка, сурьмы и кремнезема.

*Недостатки* этой схемы – большой расход кокса (до 25 % от массы агломерата), большой расход электроэнергии при использовании электропечей, малая комплексность использования сырья и получение цинка низших марок, требующего рафинирования.

В настоящее время в мировой практике по пирометаллургическому способу получают не более 15 % цинка. Эта технология обычно применяется для переработки бедных цинковых концентратов с высоким содержанием примесей железа, мышьяка, сурьмы, кремнезема и с невысоким содержанием редких металлов (кадмия, индия, таллия и других), а также при небольшом объеме производства и при потребности в цинке низших марок.

В настоящее время большое внимание уделяется более полному использованию составляющих цинксодержащего сырья, внедрению безотвальной технологии, получению цинка высших марок. Для решения указанных задач в производстве цинка используют [гидрометаллургический метод переработки цинковых концентратов](#) по технологической схеме, представленной на [рис. 1.3](#).

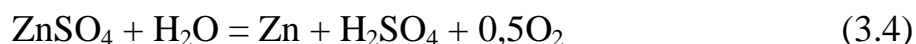
В основе гидрометаллургического метода заложено выщелачивание оксида цинка разбавленной серной кислотой из предварительно обожженного концентрата (огарка):



Цинк из раствора выделяют путем электролитического восстановления на катоде. На аноде в это время регенерируется серная кислота, что позволяет использовать отработанный электролит в качестве растворителя при выщелачивании огарка.

Так как в раствор при выщелачивании переходят многие сопутствующие элементы-примеси (медь, кадмий, никель, кобальт и другие), то перед электролизом раствор подвергают тщательной очистке. Чем чище поступает раствор на электролиз, тем более высокого качества получают товарный цинк.

При электролизе происходит следующая реакция:



Несмотря на многостадийность, гидрометаллургический способ обладает многими достоинствами: высокая комплексность использования сырья, получение цинка высших марок, не требующего рафинирования, высокое общее извлечение цинка и других ценных компонентов в соответствующую продукцию, исключение или значительное уменьшение расхода кокса. Этим способом в мировой практике перерабатывается в настоящее время до 85 % цинксодержащего сырья.

### 3.1. Обжиг цинковых концентратов перед выщелачиванием

Первой металлургической операцией в производстве цинка любым методом является обжиг цинковых концентратов.

При гидрометаллургическом способе получения цинка к обожженному концентрату (огарку) предъявляются жесткие требования. Обжиг перед выщелачиванием преследует следующие цели:

- перевести в окислы максимальное количество сульфидов металлов (огарок должен содержать минимальное количество сульфидной серы);
- оставить в обожженном продукте небольшое количество сульфатной серы, обычно в пределах 3–4 %, для компенсации потерь серной кислоты в процессе производства;
- получить как можно меньше нерастворимых в серной кислоте ферритов цинка;
- не допустить образования большого количества силикатов свинца и цинка, затрудняющих отстаивание и фильтрацию растворов;
- получить обожженный продукт в виде тонкого порошка с большой реакционной поверхностью.

При этом необходимо также обеспечить максимальную концентрацию сернистого ангидрида в обжиговых газах и улавливание перешедших в возгоны цветных и редких металлов.

### 3.1.1. Теоретические основы процесса обжига цинковых концентратов

Обжиг цинковых концентратов – сложный гетерогенный процесс, связанный с явлением диффузии, адсорбции, десорбции и рядом различных химических взаимодействий.

При окислительном обжиге окисление сульфидов металлов состоит из следующих основных стадий:

1) внешней диффузии кислорода из газового объёма к поверхности сульфидов;

2) адсорбции молекулярного кислорода на поверхности сульфидов и диссоциации его при каталитическом действии поверхности на атомарный кислород;

3) диффузии кислорода внутрь решётки сульфида;

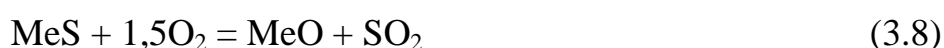
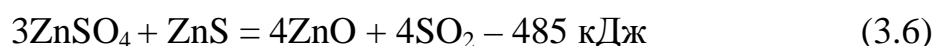
4) образования первичных соединений при взаимодействии сульфида с атомарным кислородом;

5) химического взаимодействия образовавшегося промежуточного продукта (сульфата) с сульфидом с получением оксида и выделением (десорбции) сернистого ангидрида;

6) химического взаимодействия поверхностной плёнки оксида с сернистым ангидридом с образованием вторичного сульфата.

Протекание процесса обжига цинковых концентратов характеризуется первичными, промежуточными и конечными продуктами превращений. В соответствии с этим последовательные реакции делят на первичные и вторичные реакции.

Первичные реакции окисления сульфидов могут быть следующими:



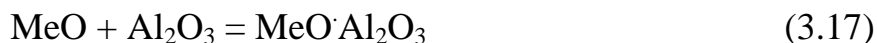
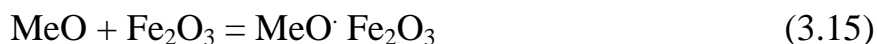
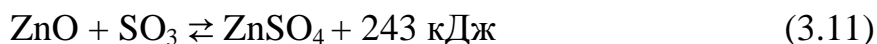
Вторичные реакции окисления сульфидов можно разделить на три типа реакций:

– реакции окисления низших оксидов металлов и серы до высших оксидов;

– взаимодействие оксидов металлов и серного ангидрида (сульфатообразование);

– взаимодействие оксидов металлов между собой и с кремнезёмом (феррито-, силикато- и алюминатообразование).

Вторичные соединения образуются по следующим реакциям:



Термодинамика и кинетика окисления сульфидов имеют большое значение для выбора рационального режима обжига.

Первичные реакции, как показывают термодинамические расчёты, вызывают значительную убыль энергии Гиббса и имеют большие значения констант равновесия. Последнее обстоятельство свидетельствует о необратимом протекании этих реакций вправо во всём интервале температур (от комнатной температуры до максимальной температуры в условиях промышленного обжига).

Термодинамические оценки возможности окисления сульфидов подтверждаются на практике при температурах выше температур воспламенения. Температура воспламенения сульфидов металлов характеризует начало интенсивного протекания процесса окисления сульфидов. Выше этой температуры сульфид может окисляться самопроизвольно за счёт теплоты процесса.

Температура воспламенения сульфидов зависит от ряда факторов: дисперсности сульфида, состава газовой фазы, скорости нагрева, условий контакта сульфида с газом. С уменьшением зерен сульфида температура воспламенения понижается, а также с увеличением концентрации кислорода в газовой фазе, скорости нагрева сульфида и улучшением контакта сульфида с окислителем.

В [табл. 3.1.](#) приведены данные зависимости температуры некоторых сульфидов от их дисперсности.

Температура воспламенения сульфидов в зависимости от дисперсности

Размер зёрен, мм	Температура воспламенения, °С				
	FeS <sub>2</sub>	Fe <sub>n</sub> S <sub>n+1</sub>	CuFeS <sub>2</sub>	ZnS	PbS
0,050–0,075	345	419	335	605	697
0,10–0,15	422	460	364	637	720
0,20–0,30	424	471	380	646	730
0,50–1,0	426	480	395	–	740
1,0–2,0	428	482	401	755	750

Из [табл. 3.1](#) видно, что наиболее низкую температуру воспламенения имеют халькопирит и сульфиды железа. Сульфиды цинка и свинца воспламеняются при более высоких температурах.

Вторичные реакции окисления сернистого ангидрида и сульфатизации оксидов металлов имеют умеренные значения константы равновесия реакции. Поэтому эти реакции обратимы и протекают не до конца, а в ограниченной степени, определяемой условиями обжига.

Реакции окисления низших оксидов металлов до высших оксидов имеют большие значения константы равновесия реакции и идут практически до конца.

Обжиг сульфидных материалов как гетерогенный процесс имеет следующие последовательные стадии: диффузию кислорода к поверхности сульфида, химические реакции окисления на поверхности сульфида.

Если диффузия значительно медленней реакции окисления, то процесс протекает в диффузионной области, а в противном случае – в кинетической. При соизмеримых скоростях этих стадий процесс протекает в переходной области. Выявление лимитирующей, т.е. самой медленной, стадии, имеет большое практическое значение, так как раскрывает пути интенсификации процесса.

В кинетической области скорость процесса может быть представлена следующим уравнением:

$$V_K = K \cdot S \cdot C_{O_2}^n, \quad (3.18)$$

где  $V_K$  – скорость реакции;  $K$  – константы скорости гетерогенной реакции;  $S$  – межфазная поверхность взаимодействия веществ;  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода в газовой фазе;  $n$  – кинетический порядок реакции по кислороду (равен  $1 \leq n \leq 2$ ). Константы скорости реакции определяются уравнением Аррениуса ( $K = K_0 \cdot e^{-E/RT}$ , где  $E$  – энергия активации химической реакции, Дж/моль;  $K_0$  – постоянная величина;  $R$  – газовая постоянная, Дж/моль;  $T$  – температура процесса, К).

В диффузионной области скорость определяется уравнением первого закона Фика:

$$V_D = D \cdot S \cdot (C^r_{O_2} - C^n_{O_2}) / \delta, \quad (3.19)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии кислорода;  $C^r_{O_2}$  – концентрация кислорода в газовой фазе;  $C^n_{O_2}$  – концентрация кислорода у поверхности сульфида;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя, в котором диффузия самая медленная.

Если самой медленной стадией является диффузия кислорода в слой газовой среды, примыкающий к внешней поверхности сульфидного зерна, то процесс протекает во внешней диффузионной области. Если самой медленной стадией является диффузия кислорода через слой оксида, образующегося на поверхности зерен сульфидов, тогда процесс протекает во внутридиффузионной области.

Изучение кинетики окисления сфалерита (ZnS) показано, что при температурах 950–970 °С лимитирующей стадией на всем протяжении процесса является внешняя диффузия кислорода.

При обжиге цинковых концентратов большее значение имеют процессы сульфато-, феррито- и силикатообразования.

Сульфаты цинка образуются в результате протекания реакций (3.5) и (3.11).

Для получения сульфата по реакции (3.5) достаточно обеспечить взаимодействие сульфида цинка с кислородом. Реакция (3.11) протекает с образованием сульфата в том случае, если давление серного ангидрида в газовой фазе выше равновесного давления при диссоциации сульфата цинка при данной температуре.

Сульфаты металлов при повышении температуры процесса обжига термически неустойчивы и разлагаются с образованием оксида металлов и выделением серного ангидрида. Однако повышение температуры увеличивает константу равновесия реакции (3.10).

Регулируя температуру в процессе обжига и состав газовой фазы, можно получать в обожженном продукте то или иное количество сульфатов.

Чем выше термическая стойкость сульфатов или больше концентрация оксидов серы в газовой фазе, тем выше при обжиге степень сульфатизации.

Получаемый в процессе обжига оксид цинка взаимодействует с оксидом трехвалентного железа, образуя феррит цинка  $ZnO \cdot Fe_2O_3$ . Реакция протекает весьма интенсивно уже при температуре 650 °С. Феррит цинка не растворяется в слабом растворе серной кислоты, что приводит при выщелачивании огарка к потерям цинка с кеком.

Степень ферритообразования при обжиге цинковых концентратов зависит: от содержания железа в концентрате, полноты контакта соединения железа и цинка; продолжительности процесса и содержания сернистого ангидрида газовой фазе.

В процессе обжига цинковых концентратов в результате взаимодействия кремнезема с оксидами тяжелых металлов образуются силикаты, которые растворяются при выщелачивании огарка, переходят в раствор с образованием коллоидального кремнезема, что сильно затрудняет процессы отстаивания и фильтрации пульпы.

В процессе обжига могут образоваться следующие силикаты:

- ортосиликат цинка ( $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ );
- простые силикаты свинца ( $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ );
- двойной силикат цинка и свинца ( $\text{ZnO} \cdot \text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ );
- сложные силикаты цинка и свинца с компонентами нерудных минералов концентрата.

Степень образования силикатов резко увеличивается с повышением температуры и уменьшением крупности реагирующих веществ и в меньшей степени – с увеличением продолжительности взаимодействия компонентов.

В присутствии соединений свинца превалирующая роль принадлежит ортосиликату цинка, образование которого резко стимулируется соединениями свинца.

Для уменьшения образования силикатов следует так шихтовать различные концентраты, чтобы смесь содержала как можно меньше свинца, и вести обжиг при температуре не выше  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ .

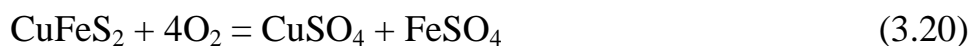
### 3.1.2. Поведение компонентов цинкового концентрата при обжиге

В цинковых концентратах присутствует большое количество металлов-примесей – медь, кадмий, свинец, мышьяк, сурьма, железо, серебро, золото и другие.

Сульфидные минералы, входящие в состав цинковых концентратов при нагревании диссоциируют, выделяя серу ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{CuS}$  и другие), некоторые улетучиваются ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Это способствует увеличению пористости частиц цинкового концентрата и, соответственно, ускорению процесса обжига.

Железо в цинковых концентратах обычно находится в виде пирита и пирротина, иногда – марматита и халькопирита. Эти сульфиды окисляются быстро и практически полностью превращаются в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (при температуре выше  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ ). При температуре свыше  $650\ ^\circ\text{C}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  связывает в ферриты оксиды цинка, меди, свинца и кадмия.

Медь в цинковых концентратах присутствует в виде минералов халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ), халькозина ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) и ковеллина ( $\text{CuS}$ ). Все сульфиды меди воспламеняются при относительно низких температурах ( $380\text{--}435\ ^\circ\text{C}$ ). При обжиге соединения меди окисляются главным образом до сульфатов по реакциям



Сульфат меди неустойчив и разлагается при температуре 653 °С с образованием основного сульфата  $2\text{CuO}\cdot\text{SO}_3$ , который, в свою очередь, диссоциирует при температуре 702 °С на  $\text{CuO}$  и  $\text{SO}_3$ . Дальнейшее повышение температуры до 750 °С вызывает взаимодействие окиси меди с кремнеземом и окисью железа с образованием силикатов и ферритов меди, нерастворимых в разбавленной серной кислоте. Опыт показывает, что 60–70 % меди остается в обожженном концентрате в нерастворимом виде.

Свинец и кадмий находятся в цинковых концентратах в виде сульфидов  $\text{PbS}$  и  $\text{CdS}$ . Сульфиды свинца и кадмия летучи и при обжиге возгоняются, переходя в пыль. Оксиды свинца и кадмия менее летучи и частично остаются в огарке. При обжиге стараются как можно больше отогнать в газовую фазу соединений свинца и кадмия, чтобы сконцентрировать эти металлы в небольшом количестве возгонов (пылей), уловленных в электрофильтре.

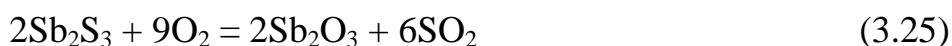
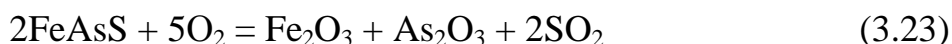
Серебро, присутствующее в концентрате в виде  $\text{Ag}_2\text{S}$ , при обжиге восстанавливается по реакции



При высокотемпературном обжиге огарок содержит металлическое серебро.

Золото в цинковых концентратах находится в виде тонких металлических вкраплений и в процессе обжига изменений не претерпевает.

Сернистые соединения мышьяка ( $\text{FeAsS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) и сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), присутствующие в цинковых концентратах, обладают летучими свойствами в нейтральной и восстановительной атмосфере при низких температурах. В окислительной атмосфере эти сульфиды окисляются до трехвалентных оксидов по реакциям



Эти оксиды легко возгоняются. Заметное улетучивание  $\text{As}_2\text{O}_3$  начинается при температуре 120 °С,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – при температуре 450 °С.

Летучесть сульфидных и окисных соединений мышьяка и сурьмы позволяет осуществить их частичную отгонку при обжиге цинковых концентратов. Но полностью отогнать эти соединения не удастся, так как трехокиси мышьяка и сурьмы быстро окисляются до нелетучих пентавалентных оксидов, которые остаются в огарке. Кроме того, в контакте с окислами меди, железа, свинца оксиды мышьяка и сурьмы образуют устойчивые химические соединения – арсенаты ( $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ ) и антимонаты ( $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$ ). Поэтому большого практического значения для последующего процесса выщелачивания огарка отгонка мышьяка и сурьмы при обжиге в кипящем слое не имеет.



В условиях обжига основная масса таллия, а также часть селена и теллура возгоняются и уносятся с газами. Селен и теллур улавливаются в шлаках сернокислотных цехов. Рассеянные элементы (In, Ga, Ge) остаются в огарке.

### 3.1.3. Аппаратурное оформление процесса обжига цинковых концентратов

Для обжига цинковых концентратов долгое время самым распространенным агрегатом являлись многоподовые печи с перегреванием (печи Веджа, Гересгофа и др).

Печь представляет собой цилиндрическую вертикальную шахту высотой до 10 м с вращающимся центральным валом, на который насажены перегреватели, несущие гребки. Печь имеет 7 или 10 закрытых подов и один, верхний, открытый, служащий для подсушки. Общая площадь подов составляет 100–320 м<sup>2</sup>. Шахта печи заключена в металлический кожух и опирается на стальное кольцо, покоящееся на металлических стойках высотой 2 м.

Пространство между кожухом и футеровкой закладывается слоем теплоизоляционного кирпича. Куполообразные поды (диаметром 5,0–7,5 м) выкладывают со стрелой прогиба около 0,35 м. Толщина пода у периферии 230 мм, к центру она уменьшается до 150 мм. Расстояние между подами составляет 0,8–0,9 м.

Центральный вал (стальной – литой или сварной) диаметром 1,5 м вращается со скоростью один оборот в 3,0–3,5 мин. Вал на каждом поду имеет по два гребкодержателя, что обеспечивает непрерывное перемещение обжигаемого материала.

Центральный вал и перегреватели охлаждаются воздухом, нагнетаемым снизу (печь Гересгофа) или сверху (печь Веджа).

Концентрат с влажностью 7–10 % загружают на верхний под, служащий в качестве подсушивающего. Здесь концентрат движется от периферии к центру и сыпается в отверстие около вала на первый обжиговый под. Отверстия для прохождения концентрата с одного пода на другой расположены попеременно в центре печи, у вала и по периферии. Скорость перемещения материала с пода на под регулируется скоростью вращения центрального вала. Газы в печах движутся по принципу противотока и отводятся в газоход с верхнего пода.

Обжиг цинковых концентратов может идти автогенно, т.е. за счет тепла, выделяемого при окислении сульфидов. Однако на практике при обжиге в многоподовых печах, вследствие больших потерь тепла с отходящими газами, на нижних подах его бывает недостаточно для дожигания оставшихся сульфидов цинка. В связи с этим приходится расходовать около 3–5 % условного топлива.

При обжиге в многоподовых печах до 25 % огарка выходит в виде полубоженных комков, содержащих 12–15 % серы. Их необходимо отделять, измельчать и направлять на повторный обжиг.

Содержание  $\text{SO}_2$  в отходящих из печи газах составляет 6–7 %. Вынос пыли в процессе обжига – около 10 % от массы концентрата. Пыль, в отличие от концентрата, обогащена свинцом, кадмием, мышьяком, сурьмой и редкими металлами и поступает на переработку для извлечения этих составляющих.

Существенными *недостатками* многоподовых печей являются:

- 1) низкая производительность (40–60 т/сут по концентрату);
- 2) низкая концентрация сернистого ангидрида в отходящих из печи газах;
- 3) образование при обжиге большого количества комков;
- 4) необходимость расхода топлива;
- 5) низкое качество огарка;
- 6) сложная и дорогая конструкция печи.

В качестве усовершенствования многоподовых печей на заводе «Трейл» (Канада) провели реконструкцию восьмиподовой печи Веджа. Из печей были удалены второй, третий, четвертый и пятый поды и оставлены два верхних и два нижних пода. В образовавшейся на месте удаленных подов камере были установлены две горелки для сжигания концентрата во взвешенном состоянии.

Процесс осуществлялся следующим образом. Цинковый концентрат загружают на первый подсушивающий под. Здесь его подсушивают горячими газами из камеры сгорания и направляют для окончательной подсушки на второй подсушивающий под (до содержания влаги менее 0,5 %), откуда через шнековый питатель передают в шаровую мельницу, где измельчают все спекшиеся частицы (95 % класса –74 мкм).

Подсушенный материал, нагретый до 95–100 °С, подают в горелку, где он смешивается с воздухом, и смесь под давлением вводится тангенциально в верхнюю часть камеры горения. Температура в камере горения поддерживается в пределах 950–1 000 °С, производительность печи составляет 100–130 т/сут по концентрату.

Около 60 % массы загружаемого концентрата осаждается на под в нижней части камеры и подвергается дополнительной десульфуризации, а 40 % наиболее мелких частиц выносятся газами из печи. Так как эта часть концентрата успевает достаточно полно обжечься, ее не требуется возвращать на вторичный обжиг. Поэтому такой большой пылевынос не помешал успешному внедрению процесса обжига во взвешенном состоянии в производство.

К *преимуществам* обжига во взвешенном состоянии по сравнению с обжигом в многоподовых печах относятся: более высокая производительность (по концентрату 100–160 т/сут), отсутствие расхода топлива, низкое содержание в огарке феррита цинка и сульфидов. Однако этот агрегат сложен в обслуживании, для осуществления процесса требуется доизмельчение концентратов, большой пылевынос требует совершенной системы пылеулавливания, получаемый при обжиге очень мелкий огарок создает трудности при сгущении пульп после выщелачивания.

В настоящее время в мировой практике цинкового производства для обжига концентратов перед выщелачиванием используют преимущественно

печи «кипящего слоя». Этот способ обжига отличается высокой производительностью, стабильным режимом обжига, высоким качеством получаемого огарка, автогенность процесса обжига с высокой степенью утилизации технологического тепла, упрощенная подготовка шихты к обжигу, простота обслуживания и большая длительность кампании печей КС, высокая концентрация сернистого ангидрида в отходящих газах.

Печь для обжига в «кипящем слое» (КС) обычно представляет собой (рис. 3.1) цилиндрическую шахту высотой 7–12 м, диаметром 5–7 м, выложенную в плотном железном кожухе и футерованную огнеупорным кирпичом. Объем печной камеры достигает 430 м<sup>3</sup>. Стенки нижней части шахты, в которой происходит обжиг, иногда кессонированы. Площадь пода печи 20–40 м<sup>2</sup>. Под печи делают из жароупорного бетона толщиной 200–300 мм, в который заделаны при бетонировании стальные трубки воздухораспределительных сопел, приваренные к стальному днищу, подстилающему бетон. Подину делают сплошной или состоящей из отдельных секций. Воздух в печь подается под подину и проходит через отверстия в соплах в рабочее пространство печи, пронизывая находящийся над подиной слой материала, приводя его в псевдоожигенное состояние. Этот слой движется по поду от загрузочной камеры до сливного порога и выгружается из печи.

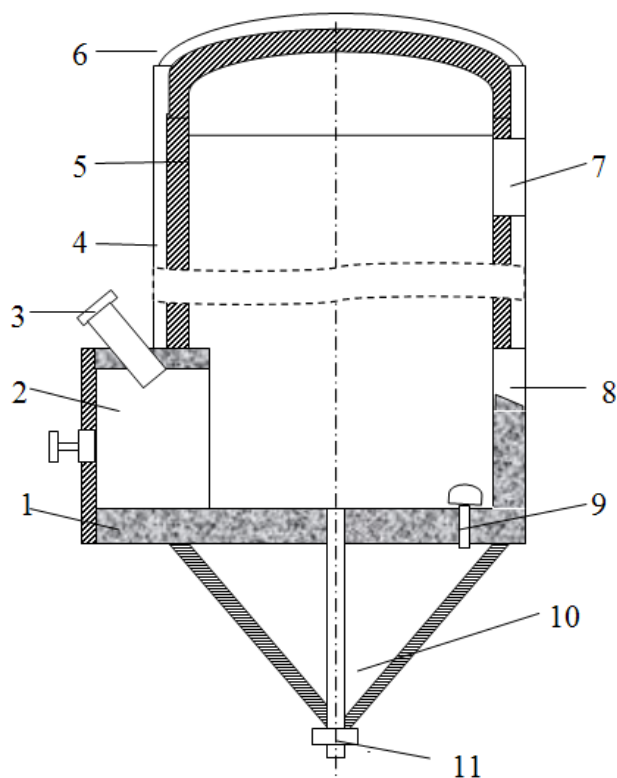


Рис. 3.1. Схема печи кипящего слоя для обжига цинковых концентратов: 1 – подина; 2 – форсунка для розжига печи; 3 – форкамера; 4 – корпус печи; 5 – футеровка; 6 – свод; 7 – отверстие для выхода газов; 8 – сливной порог; 9 – сопло для подачи воздуха; 10 – воздушная коробка; 11 – задвижка с пневмоприводом

Псевдоожигением называют такое состояние твердого зернистого материала, продуваемого потоком газа, при котором статическое давление слоя уравновешивается аэродинамическим давлением газового потока. При этом

расстояние между зернами сыпучего материала увеличивается, и объем слоя возрастает на 20–50 %. Слой становится легкоподвижным и подобно жидкости течет по подине, перетекает через пороги.

Число сопел в печи устанавливают с таким расчетом, чтобы общая площадь живого сечения отверстий всех сопел составляла 0,7 – 0,9 % от площади подины. Обычно устанавливают 50 сопел на 1 м<sup>2</sup> подины.

Скорость подаваемого в печь воздуха 10–12 м/с, его расход при обжиге цинкового концентрата составляет 2 000–2 100 м<sup>3</sup>/т концентрата, давление дувяемого воздуха 15–25 кПа.

Обжиг проводят при температуре 950–980 °С. Температура отходящих газов под сводом печи равна 900–950 °С, перед циклонами – 500–600 °С.

Загрузочная камера (форкамера) площадью 1,0–1,5 м<sup>2</sup> примыкает к корпусу печи является частью ее рабочего пространства. В форкамеру воздух подают отдельно и с большей скоростью, чтобы предупредить залегание на подине загружаемого холодного концентрата.

Разгрузочная камера представляет собой отъемную от корпуса печи металлическую футерованную коробку. Огарок перетекает в разгрузочную камеру через сливной порог. Высота порога равна 1,0–1,3 м.

Свод печи выкладывают из шамотного кирпича в виде купола. На кирпич укладывают слой теплоизоляционного асбеста на жидком стекле с последующей защитой металлическим листом.

В процессе обжига цинкового концентрата в зоне «кипящего слоя» создается чрезмерно высокая температура. Тепло, выделяемое в результате экзотермических реакций, расходуется примерно следующим образом: 3 % – на испарение влаги концентрата; 7 % – потери через кладку; 16 % – уходит с огарком и пылью; 54 % – уходит с газами. Около 20 % избыточного тепла необходимо отводить из «кипящего слоя» специальными способами: установкой водоохлаждаемых кессонов, впрыскиванием воды в «кипящий слой», применением испарительного охлаждения. В последнем случае в зоне кипящего слоя устанавливают змеевики. В змеевики подают химически чистую воду, которая при испарении отводит из кипящего слоя в 10 раз больше тепла, чем водоохлаждаемый трубчатый кессон. Образующаяся при этом пароводяная эмульсия поступает в сепаратор, из которого пар направляют на производственные или бытовые нужды, а воду – в оборот.

Печные газы после охлаждения в котлах-утилизаторах или стояках поступают в циклоны, откуда эксгаустером передаются в электрофильтры. Система пылеулавливания обеспечивает очистку газов от пыли на 99,5 %. Около 95 % выносимой газовым потоком пыли осаждается в стояках, газоходах, циклонах и 4–6 % – в электрофильтрах. Газы электрофильтров, содержащие 0,08–0,15 г/м<sup>3</sup> пыли и 10–12 % SO<sub>2</sub>, направляют в сернокислотное производство.

Показатели работы обжиговых печей КС цинковых заводов приведены в [табл. 3.2](#).

Технические показатели печей КС

Показатель	Значение
Температура, °С:	
слоя	900–980
под сводом	880–950
перед циклоном	550–600
перед электрофильтром	300–350
Расход воздуха на печь, тыс. м <sup>3</sup> /ч	12–17
Давление воздуха, кПа	15–25
Разрежение под сводом, Па	10–20
Производительность печи, т/сут	125–160
Удельная производительность, т/(м <sup>2</sup> ·сут)	4,5–5,0
Выход, %:	
огарка	60–65
пыли из циклона	35–40
пыли из электрофильтров	2–5
Содержание цинка в огарке, %:	
общего	60–62
кислоторастворимого	56–59
Доля кислоторастворимого цинка от общего содержания его в огарке, %	93–95
Запыленность газов, г/м <sup>3</sup> :	
перед циклоном	150–200
после циклона	3–4
за электрофильтром	0,05–0,15
Концентрация SO <sub>2</sub> в газах, %	8–10

*Достоинства* процесса обжига цинковых концентратов в печах КС:

- удельная производительность в 3–4 раза выше, чем многоподовых печах, и в 1,5–2,0 раза выше, чем при обжиге во взвешенном состоянии;
- содержание в огарке сульфидной серы составляет 0,2–0,3 %, вместо 0,3–0,5 % при обжиге во взвешенном состоянии и 0,3–1,0 % в многоподовых печах;
- не требуется предварительная сушка концентрата, возможно питание печи КС не только влажным материалом, но и пульпой концентрата;
- печь КС отличается простотой конструкции и обслуживания, легко поддается автоматизации и имеет большой межремонтный период работы.

В настоящее время обжиг в кипящем слое практически вытеснил все другие способы обжига.

### 3.1.4. Основные показатели обжига цинковых концентратов

Важнейшими технологическими показателями обжига являются производительность обжиговых печей; пылеунос в процессе обжига; качество огарка (дисперсность, содержание сульфидной серы, сульфатной серы, ферритов и силиката цинка); концентрация сернистого ангидрида в отходящих газах.

*Производительность обжиговых печей* определяется кинетикой процесса обжига. Так как обжиг сульфидных материалов – гетерогенный процесс, то он имеет две неперенные стадии: диффузию кислорода к поверхности сульфидов и реакцию окисления на поверхности сульфидов.

Если самой медленной стадией является диффузия кислорода в слое газовой среды, примыкающем к внешней поверхности сульфидного зерна, то процесс протекает во внешней диффузионной области.

Исходя из кинетики окисления сульфидов, на производительность обжиговых печей влияют следующие факторы: величина зерна обжигаемых сульфидов, концентрация кислорода в газовой фазе, скорость газового потока относительно зёрен сульфидов, температура в процессе обжига.

Если сульфидные зёрна крупные, то на них образуется толстый слой оксида и окисление протекает внутри диффузионной области. В этом случае внешними воздействиями скорость окисления сульфидов не повысится. Но если зёрна сульфидов умеренной крупности (характерно для флотационных концентратов), то при температуре обжига 950 °С окисление сульфидов протекает во внешней диффузионной области до полного окисления сульфидов, т.е. скорость окисления сульфидов ограничена молекулярной диффузией кислорода через газовую плёнку вокруг зёрен сульфидов. Чем больше градиент концентрации кислорода во внешнем диффузионном слое, тем выше скорость окисления сульфидов.

Величину градиента концентрации кислорода можно повысить или уменьшить толщиной диффузионного газового слоя в результате повышения скорости газа относительно зёрен сульфидов или увеличением концентрации кислорода в дутье (обогащение воздуха кислородом).

Скорость газа относительно зёрен сульфидов наибольшая при обжиге цинковых концентратов в печах КС.

Интенсифицировать обжиг цинковых концентратов в печах КС можно или путём использования воздуха, обогащённого кислородом, при сохранении дутьевого режима (скорость дутья 10–13 см/с и удельный расход дутья 350–450 м<sup>3</sup>/ч) или за счёт повышения скорости дутья и его расхода.

Как показали исследования и практика работы отечественных и зарубежных заводов, использование воздуха, обогащённого кислородом до 28–32 %, позволяет повысить производительность печей КС на 50 %, снизить пылеунос с 40 до 30 %, улучшить качество огарка, пыли и отходящих газов. В огарке и пылях меньше остаётся сульфидной серы и более низкое содержание ферритов и силикатов цинка.

Интенсификация процесса обжига цинковых концентратов путём использования воздуха, обогащённого кислородом, экономически выгодна при

комплексном использовании воздуха, из которого получают как технический кислород, так и азот, аргон, гелий, неон.

Интенсификация обжига за счёт повышения скорости дутья и его расхода представляет большой практический интерес в том случае, когда производство кислорода требует больших затрат на электроэнергию и при трудностях объединения в использовании побочных продуктов из воздуха вместе с кислородом.

Повышение скорости дутья и удельного расхода воздуха до 600–675 м<sup>3</sup>/т увеличивает пылевынос из печи КС и ухудшает качество пыли (повышает содержание сульфидной серы в пылях). Чтобы избежать значительного пылеуноса и повысить степень десульфуризации пылей, необходимо печи КС делать высокие (до 12–18 м) и расширяющиеся в верхней части (в 1,3–1,5 раза). В печах такой конструкции скорость газа на выходе из печи значительно уменьшается, и пыль оседает обратно в «кипящий слой», витает над слоем в пространстве, и полнее при этом окисляются сульфиды, присутствующие в пыли.

В печах КС большой высоты можно поддерживать высокую скорость воздуха в слое при малом удельном его расходе, что обеспечивает высокое содержание сернистого ангидрида в отходящих газах (до 10 %) и интенсифицирует обжиг (до 6,5–8,5 т/м<sup>2</sup>·сут.).

Температура – наиболее эффективный интенсификатор процесса обжига в печах КС. Однако повышение температуры выше 980 °С при обжиге цинковых концентратов, особенно с высоким содержанием кремнезёма, нецелесообразно. Это вызвано тем, что при высоком содержании кремнезёма высокая температура обжига ухудшает качество огарка, (огарок получается с большим содержанием растворимых силикатов и укрупнённых частиц).

**Пылевынос при обжиге в печах КС.** При обжиге концентратов в печах КС обычно выход пыли составляет 35–40 % от массы обжигаемого материала. Технологически важно снижать пылеунос из печи КС в пылегазовый тракт, так как это облегчает теплоотъем от газовой фазы и пылеулавливание, что обеспечивает длительную работу котлов-утилизаторов при эффективной их работе.

Если температура в слое обжигаемого материала повышается, то выход пыли уменьшается из-за укрупнения материала. При повышенной дисперсности концентрата (когда концентрат получен обогащением тонко вкрапленных руд) выход пыли увеличивается.

Уменьшению пылеуноса способствует увеличение надслоевого объёма в печи КС, применение надслоевой подачи в печь воздуха, обогащённого кислородом, а также возврат циклонной пыли в печь КС (установка около печи циклонов возврата), что ведёт к укрупнению пыли. Подача в печь воздуха, обогащённого кислородом, снижает пылевынос из печи вследствие уменьшения объёма отходящих газов.

Для снижения пылеуноса при одновременной интенсификации обжига на заводе Оверпельте (Бельгия) концентрат и пыль смешивают и гранулируют с добавкой раствора сульфата цинка как связующего. Гранулы крупно-

стью ( $-4 \pm 0,5$  мм) обжигают при  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ . При этом в пыль уносится всего 20 % материала, что обеспечивает эффективную работу котлов-утилизаторов. Обжиг осуществляется с высотой «кипящего слоя» 1 м, давлением воздуха под подиной 12,4 кПа, с производительностью печи  $24\ \text{т/м}^2\cdot\text{сут}$ . Гранулированный огарок перед выщелачиванием необходимо измельчать.

**Состав отходящих газов.** При обжиге сульфидных концентратов в технологические газы переходит сернистый ангидрид. Повышение концентрации  $\text{SO}_2$  в газах улучшает использование газов в производстве серной кислоты. При обжиге цинковых концентратов в печах КС на воздушном дутье получают обжиговые газы с содержанием сернистого ангидрида ( $\text{SO}_2$ ) 8,5–10 %, а из-за подсоса воздуха в газоходах очищенные от пыли газы содержат уже 5–7 %  $\text{SO}_2$ .

Применение дутья, обогащённого кислородом, повышает концентрацию  $\text{SO}_2$  в обжиговых газах, что благоприятно для использования их в серно-кислотном производстве, но при этом осложняется работа пылеуловительной системы.

**Качество огарка.** Огарок, получаемый при обжиге цинковых концентратов, должен удовлетворять следующим требованиям: иметь достаточно низкое содержание сульфидной серы (0,1–0,3 %); умеренное содержание растворимых в воде сульфатов (2–4 %); высокое количество мелкой фракции ( $-0,15$  мм); невысокое содержание ферритного и силикатного цинка.

Чтобы в огарке содержалось не более 0,3 % сульфидной серы, необходимо достичь степени десульфуризации при обжиге концентрата 99,0–99,7 %.

Такая высокая степень десульфуризации может быть достигнута при длительном пребывании в печи КС основной части обжигаемого материала (в течение 10–14 ч).

Умеренное содержание растворимой сульфатной серы (2–4 %) достигается благодаря тому, что при температуре обжига  $950\text{--}980\ ^\circ\text{C}$  первичные сульфаты, получаемые по реакции (3.5) диссоциируют в значительной степени, а вторичные сульфаты цинка, которые получают по реакции (3.11) образуются в малой степени даже при повышенных концентрациях серного ангидрида ( $\text{SO}_3$ ) в газовой фазе.

Чтобы обжигаемый материал не укрупнялся, необходимо поддерживать температуру в «кипящем слое» не выше  $980\ ^\circ\text{C}$ .

Обычно в огарке, полученном при  $950\text{--}980\ ^\circ\text{C}$ , содержатся кислоторастворимые формы компонентов в следующих пределах, %: цинка – 88–92; кремнезёма – 40–50; сульфатной серы – 80–85.

При повышении температуры обжига до  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  эти показатели возрастают, соответственно, на 0,2–0,6 % по цинку и на 3–5 % по кремнезёму. Поэтому концентраты с повышенным содержанием кремнезёма следует обжигать при пониженной температуре.

В процессе обжига цинковых концентратов возможно образование ферритов цинка, нерастворимых в разбавленной серной кислоте. Исследования показали, что изоморфный с сульфидом цинка сульфид железа при об-



жиге полностью переходит в феррит цинка  $ZnO \cdot Fe_2O_3$ . Образуется феррит цинка при взаимодействии оксида цинка с оксидом трёхвалентного железа, образовавшимся от окисления отдельных зёрен сульфидов железа.

Повышение температуры в процессе обжига до 1 000–1 100 °С снижает в некоторой степени образование феррита цинка вследствие связывания железа в огарке в силикат и магнетит.

Состав пылей отличается от состава огарка несколько повышенным содержанием сульфидной и сульфатной серы.

### **3.2. Выщелачивание цинкового огарка, гидролитическая и цементационная очистка раствора**

Целью процесса выщелачивания цинкового огарка является максимальное извлечение в раствор цинка и некоторых сопутствующих ему ценных компонентов при минимальном загрязнении раствора примесями, вредными для последующих операций отделения твердого от жидкого и электроосаждения цинка.

Выщелачивание цинкового огарка ведут разбавленным раствором серной кислоты (120–140 г/л  $H_2SO_4$ ) при температуре 65–70 °С. На практике процесс осуществляют отработанным электролитом, получаемым в процессе электролиза раствора сульфата цинка.

Раствор сернокислого цинка, направляемый в цех электролиза, должен быть очищен от примесей. Необходимость удаления примесей из раствора диктуется требованиями процесса электролитического выделения цинка.

Качество сульфатного раствора существенно влияет на расход электроэнергии при электролизе, на качество катодного цинка, на выход цинка по току и в целом на технико-экономические показатели работы цеха электролиза. Кроме того, некоторые примеси (кадмий, индий, таллий, медь) в цинковом растворе являются ценными компонентами, извлечение которых в товарную продукцию имеет большое значение.

Для выделения примесей из раствора сульфата цинка используют различные методы: гидролитический, цементационный, химический, электролитический.

Гидролитическая очистка применяется для выделения из раствора железа, мышьяка, сурьмы, алюминия, германия, индия и частично меди.

Цементационный метод используется для глубокой очистки раствора от меди, кадмия, кобальта, никеля, при этом попутно удаляются таллий, индий, сурьма.

Химические методы используют для выделения хлора, фтора, иногда кобальта. Марганец, присутствующий в растворе в виде двухвалентных ионов, удаляют при электролизе раствора сульфата цинка, где он окисляется на аноде и выпадает в анодный шлам в форме диоксида ( $MnO_2$ ).

Примеси: калий, натрий, магний не извлекаются применяемыми методами очистки и накапливаются в растворе. Для поддержания их концентрации на определенном уровне приходится часть раствора выводить из процесса электролиза и заменять свежеприготовленным, не содержащим примеси.

### 3.2.1. Теоретические основы процесса выщелачивания цинкового огарка

Огарок, поступающий на выщелачивание, содержит цинк преимущественно в виде оксида и в небольшом количестве в виде сульфата (3–4 %), для экономии расхода серной кислоты при выщелачивании, так как сульфат цинка воднорастворим. Оксид цинка взаимодействует с серной кислотой по реакции

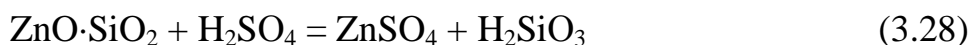


Сульфидной серы в огарке не более 0,3 %. Сульфид цинка в условиях выщелачивания нерастворим и остается в кеках, снижая извлечение цинка в раствор.

Огарок содержит некоторое количество ферритов и силикатов цинка и других металлов. Ферриты цинка в разбавленных растворах серной кислоты практически нерастворимы. Степень перехода их в раствор не превышает 4 %:



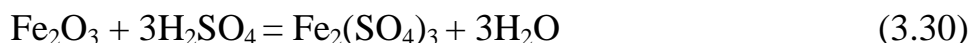
Силикаты цинка ( $x\text{ZnO} \cdot y\text{SiO}_2$ ) хорошо растворимы, но, переходя в раствор, они образуют кремниевую кислоту – коллоидное соединение, замедляющее процессы сгущения и фильтрации пульпы после выщелачивания:



Помимо цинка, в огарке находятся соединения железа, меди, кадмия, свинца, серебра, золота, никеля, кобальта, марганца, бария, кальция, алюминия и других металлов.

Кадмий близок по свойствам к цинку, его оксид CdO хорошо растворим в серноокислых растворах. Из огарка в раствор переходит 85–90 % Cd.

Железо в огарке находится в основном в виде ферритов цинка и меди, в некоторой степени в виде оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и весьма незначительно в виде FeO. Оксиды железа растворимы в слабых растворах серной кислоты: FeO – хорошо,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – частично,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – не растворим:



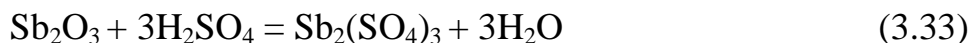
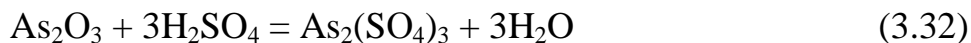
В раствор переходит 3–4 % железа, содержащегося в огарке, в результате чего концентрация его в растворе достигает 1–2 г/л, что оказывается полезным при последующей гидролитической очистке раствора от мышьяка, сурьмы, германия и других примесей.

Медь находится в огарке в виде оксидов ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), ферритов ( $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), силикатов ( $x\text{Cu}_2\text{O}\cdot y\text{SiO}_2$ ). Наиболее легко растворяется  $\text{CuO}$  с образованием  $\text{CuSO}_4$ :



Ферриты меди также труднорастворимы, как и ферриты цинка. При выщелачивании огарка в раствор переходит около 50 % меди, вторая половина остается в кеке.

Окисленные соединения сурьмы (III) и мышьяка (III) при выщелачивании огарка переходят в раствор в виде  $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ :



Оксиды сурьмы (V) и мышьяка (V) – труднорастворимы.

Никель, кобальт и марганец растворяются с образованием сульфатов  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$ .

Свинец при сернокислотном выщелачивании практически весь переходит в кек в виде труднорастворимого сульфата (в растворе его присутствует не более 1–3 мг/л):



Серебро в огарке находится в виде  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Сульфат серебра растворяется, но затем осаждается ионами хлора, присутствующими в растворе, в виде труднорастворимого  $\text{AgCl}$ . Сульфид серебра не растворяется и остается в кеке. Золото полностью остается в твердом остатке.

Оксиды кальция и бария в сернокислых растворах переходят в труднорастворимые сульфаты.

Свинец, кальций и барий связывают часть серной кислоты в труднорастворимые сульфаты, обуславливая необходимость повышения при обжиге содержания в огарке сульфатной серы для поддержания баланса по кислоте. Соединения хлора, фтора, натрия, магния легко выщелачиваются и накапливаются в оборотных растворах. Рассеянные элементы – таллий, галлий, индий, германий – частично переходят в раствор.

**3.2.2. Технологические схемы выщелачивания цинкового огарка**

В мировой и отечественной практике применяют в основном два способа выщелачивания: непрерывное и периодическое. Каждый из них может осуществляться с разным числом стадий выщелачивания: от одной до трех. Кроме того, способы выщелачивания могут отличаться приемами подачи огарка в растворитель (прямое или обратное) и концентрацией кислоты на первой и второй стадиях.

Непрерывный способ выщелачивания позволяет с высокой эффективностью использовать гидрoметаллургическое оборудование, так как при этом исключаются простои на заполнение и опорожнение аппаратуры, можно осуществить полную автоматизацию управления технологическим режимом, максимально сохранить тепло экзотермических реакций для последующих производственных операций. Однако этим способом можно успешно перерабатывать только высокосортное сырье стабильного состава. Переработка сырья низкого качества и переменного состава приводит зачастую к серьезным нарушениям технологического процесса. Непрерывный процесс выщелачивания требует также большого объема циркулирующих растворов для транспортирования огарка.

При непрерывном процессе выщелачивания огарок и кислый раствор поступают на выщелачивание непрерывно в заданном массовом или объемном соотношении. При этом пульпа проходит серию последовательно установленных чанов с пневматическим или механическим перемешиванием.

Периодическое выщелачивание по сравнению с непрерывным отличается меньшей производительностью на единицу производственной площади, большей стоимостью и сложностью оборудования, требует непрерывного наблюдения за ходом процесса.

Периодический процесс характеризуется прежде всего прерывистым проведением операции выщелачивания и порционной дозировкой цинксо-держающего материала и серной кислоты. В качестве оборудования для периодического процесса обычно используют чаны с механическим и реже с пневматическим перемешиванием. Каждая операция выщелачивания состоит из загрузки в чан очередной порции серной кислоты (отработанного электролита), оборотных растворов, обожженного концентрата, перемешивания их в течение определенного времени и выгрузки готовой пульпы в аппараты для отстаивания или фильтрации.

Периодическое выщелачивание особенно пригодно для переработки низкосортного и сложного по составу сырья, так как оно обеспечивает возможность более жесткого контроля хода процесса и качества готовой пульпы.

Выбор той или иной схемы выщелачивания зависит от качества перерабатываемого сырья. При большом масштабе производства, устойчивом составе сырья и высоком его качестве более рационально непрерывное выщелачивание. Периодическое выщелачивание как более гибкий процесс целесообразно использовать при переработке сырья с повышенным содержанием примесей.

При одностадийном выщелачивании огарок обрабатывают в одну стадию отработанным электролитом с добавкой небольшого количества оборотных промывных вод. Кислотность применяемой смеси растворов мало отличается от концентрации серной кислоты в отработанном электролите. Операция одностадийного выщелачивания может проводиться как в одном, так и в нескольких аппаратах в зависимости от способа растворения огарков.

При периодическом одностадийном процессе (рис. 3.2) вначале проводят растворение исходных материалов, при котором кислотность раствора снижается до 2–3 г/л (первая ступень). Затем, не прерывая перемешивания, нейтрализуют остаточную кислотность добавкой огарка в пульпу с целью гидrolитического осаждения примесей (вторая ступень). Конечная пульпа имеет  $\text{pH} = 4,8\text{--}5,1$ . Процесс ведут в течение 2–3 ч при температуре 70 °С. Готовую нейтральную пульпу разделяют последовательно в сгустителе, на рамных и дисковых фильтрах.

При непрерывном одностадийном процессе в головной реактор задают такой избыток огарка, который быстро снижает кислотность пульпы до 2–3 г/л.

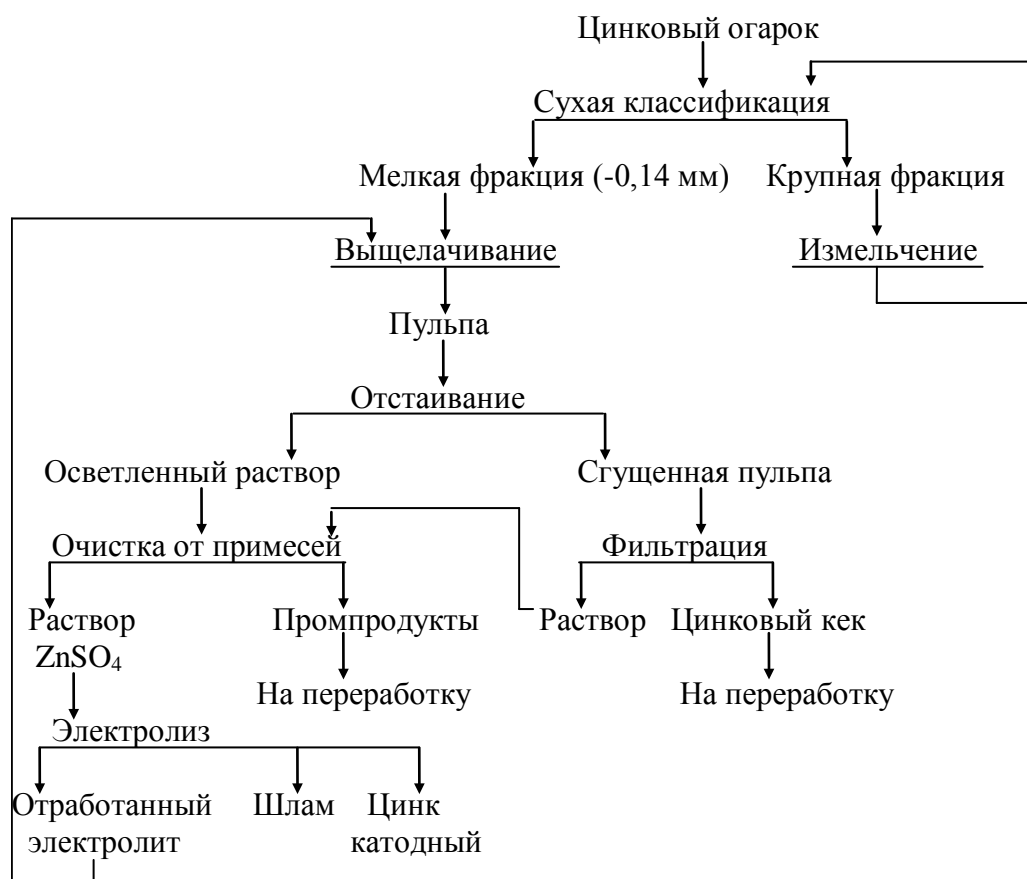


Рис. 3.2. Схема одностадийного периодического выщелачивания

В обоих случаях после отделения от твердого остатка – кека нейтральный раствор направляют на дальнейшую очистку от примесей и затем на электролиз.

По одностадийной технологической схеме ввиду вывода примесей в кек без его повторной обработки серной кислотой и почти полного отсутствия циркуляции примесей из-за незначительного их содержания в оборотных промывных водах получают относительно более чистый, чем по другим схемам, нейтральный раствор. Количество технологического оборудования при этом невелико. Схема отличается простотой, универсальностью и высокой производительностью труда. Однако для ее осуществления нужно иметь хорошо подготовленный, тонко измельченный огарок, т.к. вторая степень выщелачивания проводится с его избытком, который почти полностью остается в твердом остатке, снижая тем самым прямое извлечение цинка в раствор. Извлечение цинка в раствор по одностадийной схеме составляет 88–90 %.

Двухстадийная схема является в настоящее время наиболее распространенной (рис. 3.3).

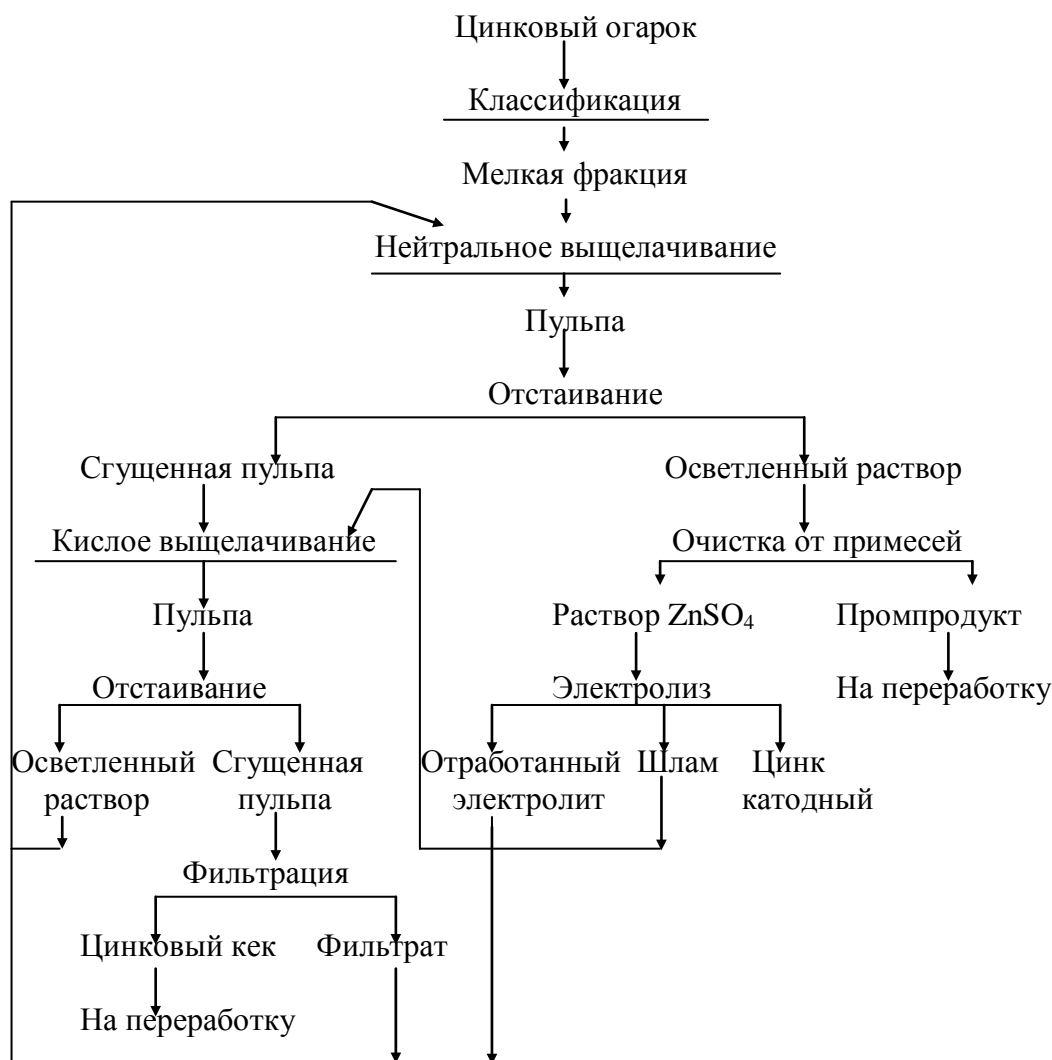


Рис. 3.3. Схема двухстадийного непрерывного противоточного выщелачивания

На первой стадии обычно осуществляют нейтральное выщелачивание, на второй – кислое. В стадии нейтрального выщелачивания огарок переме-

шивают с обратными растворами второй кислой стадии и заканчивают нейтрализацией пульпы до определенного значения  $pH = 5,2-5,4$ .

Конечная цель нейтрального выщелачивания – получить цинксодержащий раствор, очищенный от гидролизующихся примесей.

Как правило, в нейтральной стадии выщелачивании из огарка в раствор переводится не более 30–40 % Zn. Остальной цинк выщелачивается в кислой стадии. Таким образом, оборудование нейтральной стадии перегружено большим количеством недовыщелоченного материала, что уменьшает его использование.

После отделения основной части раствора от твердого остатка к сгущенной нейтральной пульпе, содержащей избыток окиси цинка, добавляют отработанный электролит и проводят вторую (кислую) стадию.

На кислой стадии часть примесей, осажденных при нейтрализации пульпы на первой стадии, вновь переходит в раствор и с течением времени накапливается в процессе. Равновесие устанавливается после того, как количество выводимых из процесса с влажным цинковым кеком примесей на второй стадии станет равным количеству примесей, поступающих в процесс из огарка и других материалов. Вследствие циркуляции примесей при двухстадийной схеме на стадии нейтрального выщелачивания получают растворы с большим содержанием примесей, чем при одностадийной схеме. Вместе с тем эта схема обеспечивает более высокое извлечение в раствор цинка (90–92 %) и других ценных компонентов.

Раствор, получаемый в процессе выщелачивания, содержит значительное количество примесей. Вместе с цинком в раствор переходят медь, кадмий, кобальт, никель, мышьяк, сурьма, железо, индий, германий и др. Такой раствор не пригоден для выделения из него цинка методом электролиза, и его подвергают очистке.

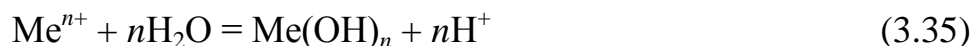
Твердый остаток – цинковый кек, в который переходят компоненты пустой породы, свинец, благородные и часть редких металлов, содержит некоторое количество цинка, в основном в виде сульфида и феррита. Выход кекка составляет 20–30 % от массы огарка. Он содержит, %: 16–22 Zn; 2–5 Pb; 1–3 Cu; 0,1–0,3 Cd; а также In, Te, Tl, Ga, Ag, Au. Цинковые кеки перерабатываются пирометаллургическими или гидрометаллургическими методами с целью доизвлечения цинка и других ценных металлов.

### **3.2.3. Теоретические основы процесса очистки раствора сульфата цинка от примесей**

Примеси в растворе сульфата цинка, в зависимости от способов выделения их из раствора, подразделяются на группы. *Первая группа* объединяет примеси, которые можно удалить из раствора гидролизом, соосаждением, адсорбцией и коагуляцией: железо, медь, алюминий, мышьяк, сурьма, индий, германий, галлий, кремнезем.

Гидролитическая очистка основана на способности катионов металлов в растворе взаимодействовать с водой с образованием труднорастворимых гидроксидов. При этом концентрация металла в растворе снижается – происходит очистка раствора.

В общем виде реакцию гидролиза катиона какого-либо металла выражают уравнением



где  $\text{Me}^{n+}$  – катион металла;  $n$  – заряд катиона.

Направление протекания реакции (3.35) зависит от pH раствора: в кислой среде гидроксид металла будет растворяться, в щелочной – осаждаться.

Равновесие реакции гидролиза для каждого металла наступает при определенном pH раствора, называемом pH гидратообразования ( $\text{pH}_T$ ). Ниже приведены значения  $\text{pH}_T$  для стандартных условий ( $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$  моль/л,  $t = 25$  °C):

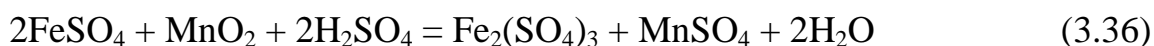
Катион металла	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Sb}^{3+}$	$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
$\text{pH}_T$	1,0	1,2	1,4	1,6	3,1	4,5	5,9	6,4	6,7	7,0

Примеси, расположенные в ряду гидратообразования левее цинка, могут быть отделены от цинка гидролизом, так как их гидроксиды растворяются только при pH раствора значительно ниже  $\text{pH}_T$  цинка.

Гидролитическую очистку раствора сульфата цинка проводят при нейтральном выщелачивании огарка и сгущении нейтральной пульпы. Для этого pH пульпы поддерживают в пределах 5,2–5,4. При этом цинк еще не гидролизует, но катионы  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  образуют нерастворимые в этих условиях гидроксиды. Катионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  не гидролизуются и остаются в растворе. Катион  $\text{Cu}^{2+}$  гидролизует частично.

Железо в сернокислом растворе находится в виде сульфатов двухвалентного железа  $\text{FeSO}_4$  и трехвалентного железа  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Двухвалентное железо в условиях нейтрального выщелачивания гидролизу не подвергается (pH = 6,7). Следовательно, для очистки раствора от железа необходимо все железо в растворе окислить до трехвалентного.

Для окисления железа нужно специально вводить в пульпу окислитель. В качестве окислителя вводят марганцевую руду, содержащую  $\text{MnO}_2$  (пиролюзит):



При pH 5,2–5,4 сульфат железа (III) гидролизует по реакции





Вместе с железом в осадок переходит сурьма, мышьяк, индий, германий, галлий, теллур. При гидролитической очистке происходит нейтрализация и коагуляция кремнекислоты. В растворе нейтрального выщелачивания после гидролитической очистки содержится, мг/л: 2–10 Fe<sup>3+</sup>; 40–50 Fe<sup>2+</sup>; 0,3–0,6 As; 0,2–0,3 Sb; 0,1 Ge; 200–300 SiO<sub>2</sub>; 500–1 000 Cu и 200–500 Cd.

Во *вторую группу* входят металлы, более электроположительные, чем цинк (медь, кадмий, никель, кобальт, индий, таллий), которые можно вывести из раствора цементацией металлическим цинком:

Me/Me <sup>n+</sup>	Al/Al <sup>3+</sup>	Mn/Mn <sup>2+</sup>	Zn/Zn <sup>2+</sup>	Cd/Cd <sup>2+</sup>	Co/Co <sup>2+</sup>	Ni/Ni <sup>2+</sup>	In/In <sup>3+</sup>	Sb/Sb <sup>3+</sup>	As/As <sup>3+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>
φ <sup>0</sup> , В	-1,66	-1,18	-0,76	-0,402	-0,27	-0,25	-0,335	0,152	0,247	0,34

Цементацией называют окислительно-восстановительный процесс, сопровождающийся ионизацией и растворением более электроотрицательного металла и осаждением из раствора в эквивалентном количестве более электроположительного металла.

Чтобы использовать явление цементации для очистки раствора сульфата цинка, необходимо соблюсти обязательное условие: металлом-цементатором может быть только цинк (φ<sub>Zn</sub><sup>0</sup> = -0,76 В):



Здесь Me – медь, кадмий, никель, кобальт

В противном случае металл-цементатор, растворяясь, загрязнит раствор.

В водных растворах всегда присутствуют ионы водорода, восстановление которых – это непроизводительный побочный процесс, увеличивающий расход цинка и ухудшающий очистку раствора от примесей. На поверхности цинка ионы водорода не могут восстанавливаться с большой скоростью, так как для этого потребуются большая катодная поляризация, соизмеримая с потенциалом цинка в нейтральном растворе.

Когда на цинке осаждается другой металл, то ионы водорода могут восстанавливаться на новом металле. Восстановление ионов водорода на свежесаженном кадмии, как и на цинке, не происходит, но на никеле идет интенсивно, что сильно затрудняет очистку раствора от никеля. Кроме того, кадмий выделяется на цинке с небольшой химической поляризацией, а никель – со значительной.

Взаимное влияние примесей на эффективность цементационной очистки раствора нейтрального выщелачивания, как правило, положительно. Так, основная примесь – медь – ускоряет цементацию кадмия и никеля. Мышьяк, сурьма, теллур ускоряют цементацию никеля и кобальта. На отечественных заводах в качестве активирующей добавки для цементации кобальта применяют ортосульфoантимонат натрия Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>·9H<sub>2</sub>O (соль Шлиппе).

Повышение температуры ускоряет осаждение меди, никеля, кобальта, но ухудшает цементацию кадмия, который при повышенной температуре интенсивнее окисляется и растворяется.

Эффективность цементации зависит от интенсивности перемешивания раствора с порошком цинка. Перемешивание должно быть механическим. При пневматическом перемешивании цинк и кадмий окисляются кислородом воздуха до  $ZnO$  и  $CdO$ .

Для того чтобы увеличить поверхность металла-цементатора и улучшить условия диффузии ионов из раствора к поверхности, цинк вводят в раствор в виде дисперсного порошка (цинковой пыли) крупностью 0,054–0,074 мм.

В результате цементации примесей цинком образуется осадок, содержащий медь, кадмий и непрореагировавший цинк. Осадок – медно-кадмиевый кек – отфильтровывают от раствора. Кек служит исходным сырьем для производства кадмия.

Цементацию можно осуществлять периодически и непрерывно. При периодической очистке цементацию проводят в чане с механическим перемешиванием, в который заливают раствор, добавляют расчетное количество цинковой пыли, перемешивают 45–60 мин при температуре 50–60 °С, затем фильтруют пульпу. Периодическую цементацию проводят в одну стадию, редко – в две. Непрерывный процесс цементации производительнее и проще в обслуживании, он внедрен на всех отечественных заводах. Непрерывную цементацию обычно осуществляют в две стадии. Назначение первой стадии – осадить медь и кадмий и получить медно-кадмиевый кек (5 %  $Cd$ , 15 %  $Cu$ ), второй – осадить из раствора никель, кобальт и другие примеси.

Цементацией цинком кобальт и никель извлечь из раствора, полностью не удастся без применения специальных добавок. В качестве добавок, улучшающих цементацию кобальта, применяют медный купорос с триоксидом сурьмы, соли теллура, сульфосоли сурьмы и др.

Раствор после двухстадийной схемы очистки содержит, мг/л: 0,3  $Cu$ , 3  $Cd$ , 2  $Co$ , 2  $Ni$ .

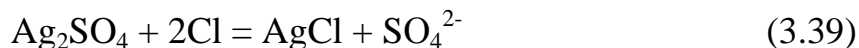
Трехстадийная схема цементации (рис. 3.4) по сравнению с двухстадийной позволяет в два раза сократить выход кеков и, соответственно, увеличить содержание в них кадмия, повысить чистоту электролита, улучшить технико-экономические показатели переделов очистки растворов от примесей, электролиза цинка и переработки медно-кадмиевых кеков.

В первой стадии осаждают избыток меди с получением медного кека (70 %  $Cu$ ), направляемого на производство меди, во второй стадии – кадмий и остатки меди с получением медно-кадмиевого кека (5–15 %  $Cd$ ), отправляемого в кадмиевое производство. Во второй стадии частично осаждаются кобальт и никель. С целью глубокой очистки раствора от кадмия, кобальта, никеля и других примесей проводят третью стадию цементации. В результате трехстадийной цементации остаточное содержание примесей в растворе составляет, мг/л: 1,0  $Cd$ ; 0,1  $Cu$ ; 0,5  $Co$ ; 0,5  $Ni$ .

Для удаления из раствора примесей *третьей группы* применяют химические методы с использованием специальных реагентов для выделения примесей из раствора сульфата цинка в виде труднорастворимых химических соединений. В настоящее время эти методы в промышленности применяются

в основном для выделения из раствора хлора и фтора, редко – для очистки от кобальта и никеля.

Хлор в виде ионов накапливается в растворе сульфата цинка до 500–800 мг/л при допустимом содержании 80–150 мг/л. На ряде зарубежных заводов хлор-ион выделяют из раствора в виде труднорастворимого хлорида серебра (AgCl) для чего в раствор вводят сернистое серебро, при этом протекает реакция



В слабокислой среде выделяется хлор до остаточного содержания в растворе 1–2 мг/л. Серебро регенерируется из осадка обработкой концентрированной серной кислотой, но безвозвратные потери его составляют 4–6 г на тонну катодного цинка.

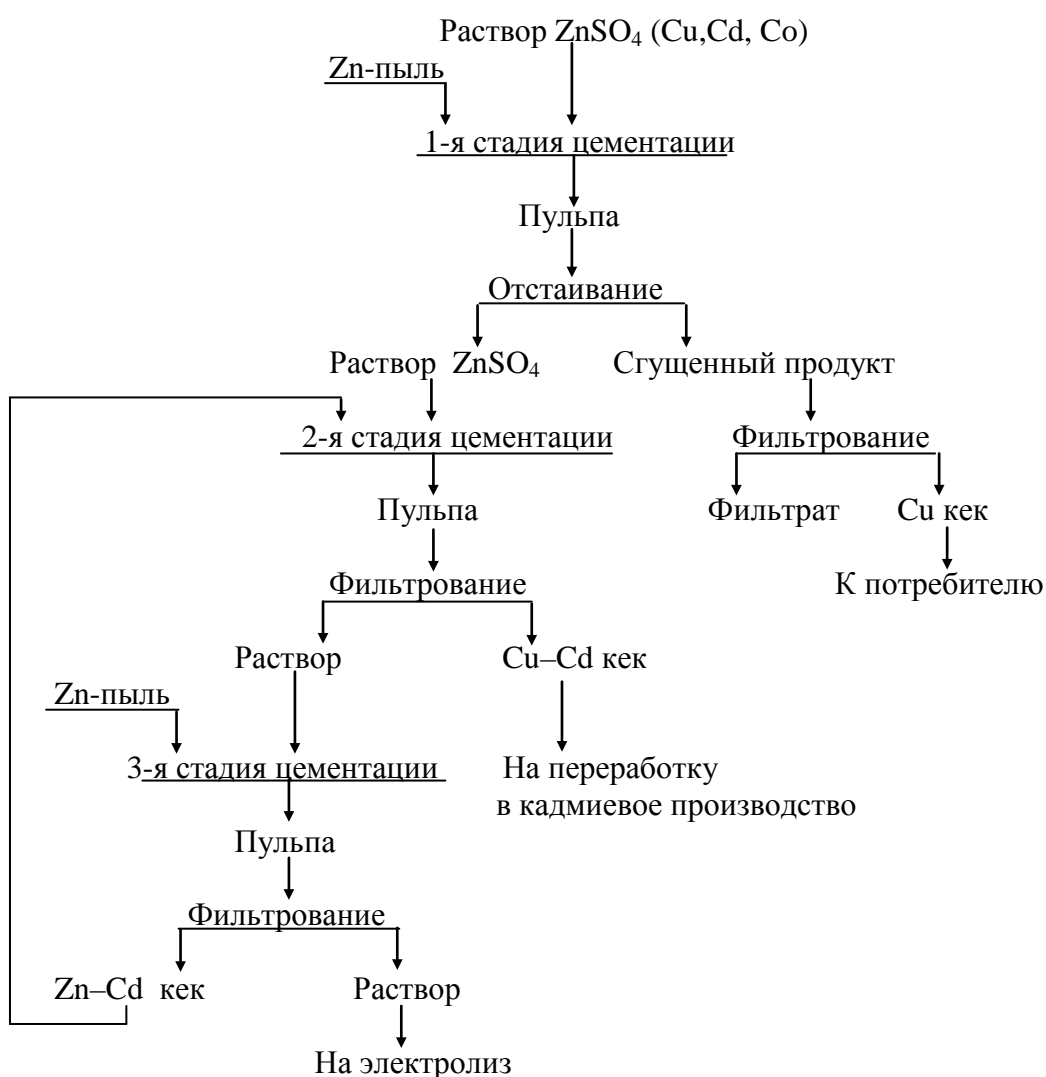
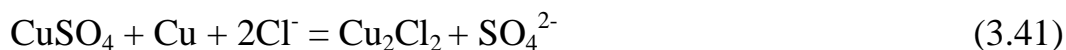


Рис. 3.4. Трехстадийная схема очистки раствора сульфата цинка от примесей

На отечественных заводах хлор из цинковых, растворов выделяют в виде труднорастворимой полихлористой меди ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ):



Для образования иона одновалентной меди можно в раствор вводить вместе с медным купоросом и металлическую медь, при этом будет протекать реакция



На практике часто используют для удаления хлора промпродукт кадмиевого производства – медный кек, содержащий до 40 % окисленной меди и 60 % металлической. Окисленная медь растворяется в растворе серной кислоты, а образующийся при этом сульфат меди взаимодействует с металлической медью. Расход медного кека обычно составляет 10–14 г/л. В растворе в процессе очистки необходимо поддерживать концентрацию ионов двухвалентной меди 1,5–2,0 г/л. Продолжительность операции 5–6 ч. Остаточное содержание хлора в растворе после очистки – 100–150 мг/л.

Фтор в виде аниона  $\text{F}^-$  накапливается в цинковых растворах до 50–100 мг/л. Фтор – вредная примесь в цинковом электролите. В присутствии фтора в электролите возникает «трудная» сдирка катодного осадка цинка с алюминиевых катодов, а также получает развитие «дырочная» структура катодного осадка и разрушаются свинцовые аноды, что приводит к загрязнению катодного цинка свинцом.

Очистку раствора сульфата цинка от фтора проводят оксидом или сульфатом кальция. При добавке к раствору известкового молока или сульфата кальция протекают реакции



Фторид кальция малорастворим в водном растворе и выпадает в осадок. Этот способ позволяет снизить концентрацию фтора в растворе с 100 мг/л до 20 мг/л, однако в присутствии ионов двухвалентного марганца растворимость фтористого кальция повышается, снижая степень очистки раствора от фтора.

К химическим способам выделения кобальта из раствора нейтрального выщелачивания цинкового огарка относятся: осаждение его в виде труднорастворимых солей  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом, ксентогенатом и с применением сильных окислителей, например, озона, персульфата натрия, пероксосульфатной кислоты ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).

Для осаждения малых количеств кобальта из растворов сульфата цинка применяют в качестве осадителей: этиловый ксантогенат натрия или калия ( $C_2H_5OCS_2$ )К или  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол ( $C_{10}H_6NOOH$ ).

При добавке к раствору ксантогената калия или натрия тяжелые металлы образуют труднорастворимые ксантогенаты, о чем свидетельствуют низкие значения их произведений растворимости:

Ксантогенат	$Cu^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Co^{2+}$	$Co^{3+}$
Произведение растворимости	$5,2 \cdot 10^{-20}$	$2,6 \cdot 10^{-14}$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-14}$

Поэтому для уменьшения расходы ксантогената очистку раствора от кобальта лучше проводить после медно-кадмиевой цементационной очистки.

Ксантогенатную очистку от кобальта проводят при температуре 40–50 °С; рН раствора 5,0–5,5; расход ксантогената должен быть в 30–40 раз больше стехиометрического по отношению к кобальту в растворе. Осаждение кобальта ведут с добавкой медного купороса из расчета содержания меди в растворе 20–30 мг/л. Время перемешивания раствора 1,5–2,0 ч. Суммарную реакцию осаждения ксантогената трехвалентного кобальта можно представить уравнением



Ксантогенатной очисткой достигают остаточной концентрации кобальта в растворе 3–4 мг/л. Ксантогенатный кек содержит, %: 3–4 Co; 6–8 Cu; 20–25 Zn.

Ксантогенатный метод очистки раствора от кобальта имеет ряд существенных *недостатков*: большой расход реагентов; то, что переработка ксантогенатного кобальтового кека связана с большими трудностями; тяжелые условия труда; присутствие остаточного ксантогената в цинковом электролите отрицательно влияет на показатели электролиза.

Очистку раствора сульфата цинка  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом проводят при 40–50 °С в подкисленном растворе до содержания  $H_2SO_4 = 0,3–0,5$  г/л. В раствор вводят  $\beta$ -нафтол в растворе едкого натрия и нитрата натрия. Раствор с реагентами перемешивают в течение 2–4 ч. Кобальт осаждается в виде труднорастворимого  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола кобальта  $(C_{10}H_6NOO)_2Co$ , осадок которого отделяют от раствора фильтрованием. Перед фильтрованием пульпу нейтрализуют известью до рН = 5,4.

Остаточное содержание кобальта в очищенном растворе составляет – 1–2 мг/л. Осадок содержит до 2 % кобальта и значительное количество цинка. Цинк из кека растворяют слабым раствором серной кислоты,  $\alpha$ -нитрозо-

$\beta$ -нафтол кобальта отделяют от сульфата кальция флотацией. Кобальтовый концентрат с высоким содержанием металла направляют потребителю.

Способ очистки раствора от кобальта  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом по сравнению с ксантогенатным более дешев, обеспечивает более глубокую очистку раствора, позволяет получить кек, который легко может быть переработан с извлечением из него кобальта.

Установлено преимущество этого способа выделения кобальта из сульфатного раствора цинкового производства по сравнению с цементацией цинковой пылью в случае, если кроме кобальта в растворе содержатся заметные количества никеля.

В Бельгии запатентован способ очистки раствора сульфата цинка от ряда металлов. Предлагается добавлять к сульфатному раствору пероксодисерной кислоты ( $H_2S_2O_8$ ). При регулировании pH раствора в пределах 1,5:4,5 можно селективно осаждать из раствора марганец, кобальт, никель и другие металлы-примеси.

В институте «Вницветмет» (Казахстан) были проведены исследования по выделению кобальта из сульфатного цинкового раствора путем окисления его озоном. При этом кобальт окисляется до трехвалентного, начинает гидролизировать уже при pH = 1 и достаточно полно выделяется из раствора при pH = 5,0. В этом же институте была разработана технология вывода из сульфатных растворов цинкового производства никеля с применением диметилглиоксима и активированного угля. Диметилглиоксим с никелем образует весьма труднорастворимое соединение, что и обеспечивает глубокое выделение никеля из раствора.

Примеси четвертой группы (калий, натрий, магний, марганец) не извлекаются применяемыми методами очистки растворов и накапливаются. Суммарная концентрация их составляет 15–30 г/л. Накопление этих примесей увеличивает плотность и вязкость раствора, повышает его сопротивление, что неблагоприятно для процессов отстаивания и фильтрации пульпы, а также для электроосаждения цинка (увеличивается расход электроэнергии).

Способов, позволяющих вывести эти примеси из раствора сульфата цинка, нет. Поэтому для поддержания концентрации указанных примесей на определенном уровне необходимо часть раствора систематически выводить из производственного цикла.

На отечественных заводах выведенный из оборота нейтральный цинковый раствор используют для получения цинкового купороса. Вследствие высокого содержания в этом растворе примесей получают низкосортный цинковый купорос, который используют на обогатительных фабриках при флотации руд.

На заводе Трейл (Канада) для предупреждения накопления примесей часть отработанного цинкового электролита подвергают электролитическому обесцинкованию в специальных ваннах. В этих ваннах, работающих с низким

выходом по току, концентрацию цинка снижают до 10–15 г/л, после чего раствор передают в химическую секцию. Здесь в этот раствор вводят аммиак, связывают кислоту в сульфат аммония, а цинк – в цинкаммонийно-сульфатный комплекс. Сульфат аммония используют как удобрение, а цинковую соль обжигают, после чего возвращают в цех выщелачивания.

В Польше на заводе, где перерабатывают концентрат с высоким содержанием магния, разработан способ, который состоит в том, что раствор после электролитического обесцинкования, содержащий 12 г/л цинка, 25 г/л магния и 185 г/л серной кислоты упаривают в вакуум-испарителях до содержания в нем 900 г/л серной кислоты.

При охлаждении этого раствора из него выделяется 90 % сульфата магния и 80–90 % сульфата цинка. Осадок отфильтровывают на кислотоупорном фильтре. Фильтрат с содержанием 70–75 % серной кислоты и незначительном содержании цинка и магния, возвращают в цинковое производство. Сульфаты магния и цинка растворяют, а затем осаждают известью гидроксиды металлов и направляют их на вальцевание. Осадок гидроксидов содержит 25 %  $Mg(OH)_2$ ; 15 %  $Zn(OH)_2$ ; 45 %  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .

#### 3.2.4. Оборудование процессов выщелачивания цинкового огарка и очистки растворов от примесей

Для осуществления процессов выщелачивания цинкового огарка и очистки растворов от примесей используют стандартное гидрометаллургическое оборудование: агитаторы, пачуки, сгустители для разделения пульпы и фильтры различной конструкции.

Для непрерывного выщелачивания обычно применяют агитаторы с пневматическим перемешиванием (пачуки). **Пачук** (рис. 3.5) – это цилиндрический чан с коническим днищем, изготовленный из дерева, нержавеющей стали или железобетона и футерованный внутри листовым свинцом или кислотостойкой керамикой для защиты от разрушающего действия кислых растворов. Высота чана составляет 6–10 м, диаметр – 3–4 м, рабочий объем чана – 40–100 м<sup>3</sup>. Дно чана выполнено коническим для предотвращения застоя циркулирующей в нем пульпы.

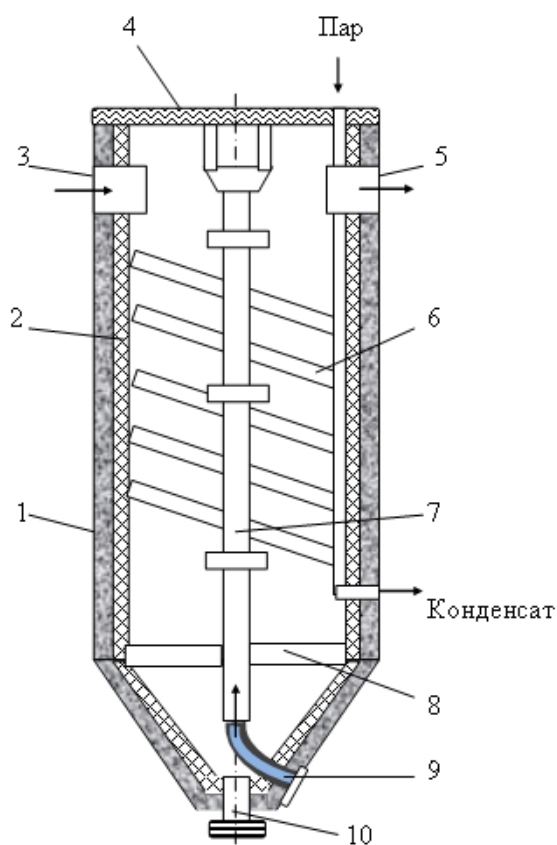


Рис. 3.5. Схема пачука: 1 – корпус из железобетона; 2 – футеровка; 3 – загрузочный желоб; 4 – крышка; 5 – выпускной желоб; 6 – змеевики; 7 – аэролифт; 8 – крепление трубы; 9 – сопло; 10 – разгрузочный патрубок

В центре чана установлена вертикальная труба-аэролифт, по которой снизу подают сжатый воздух (0,2–0,25 МПа). Воздух, смешиваясь с пульпой, образует легкую смесь пузырьков воздуха и пульпы, которая вытесняется снизу более тяжелой пульпой и выбрасывается на поверхность пульпы. С наружной стороны аэролифта более тяжелая, не насыщенная воздухом пульпа опускается вниз и снова поступает в аэролифт.

В результате этого достигается интенсивная циркуляция перемешиваемой пульпы, способствующая протеканию основных процессов выщелачивания: в нейтральном цикле – гидролиза и нейтрализации образующейся при этом кислоты; в кислом цикле – растворения окисленных соединений цинка и других металлов, присутствующих в огарке, и окисления железа (II) и других окисляющихся соединений.

Для обеспечения необходимой продолжительности выщелачивания устанавливают несколько последовательно соединенных пачуков. Исходную пульпу подают в головной пачук, а из последнего пачука пульпу направляют в сгустители.

При периодическом выщелачивании огарка и очистке раствора методом цементации процесс проводят в агитаторах с механическим перемешиванием. [Агитатор или мешалка](#) состоит из цилиндрического корпуса с коническим днищем и перемешивающего устройства. Внутреннюю поверхность корпуса футеруют листовым свинцом или кислотостойким кирпичом на кислотостойком цементе, подслои делают из рубероида или полиизобутилена. Емкость механического агитатора достигает 150 м<sup>3</sup>.



Перемешивающее устройство состоит из пропеллерной мешалки, выполненной из кислотоупорной стали, и диффузора. Применение диффузора способствует интенсивному перемешиванию. Внутри диффузора пульпа движется сверху вниз, снаружи поднимается снизу вверх и сливается в диффузор через окна. Для защиты от агрессивного и абразивного воздействия пульпы диффузор и пропеллер мешалки гуммируют кислотостойкой резиной.

Иногда агитаторы оборудуют змеевиками из кислотоупорной стали, по которым подают пар для нагревания пульпы во время выщелачивания.

Пульпу, полученную при выщелачивании обожженного цинкового концентрата (нейтральную и кислую) и очистки растворов от примесей, разделяют на твердую и жидкую фазы. Для разделения фаз применяют отстаивание (сгущение) и фильтрацию.

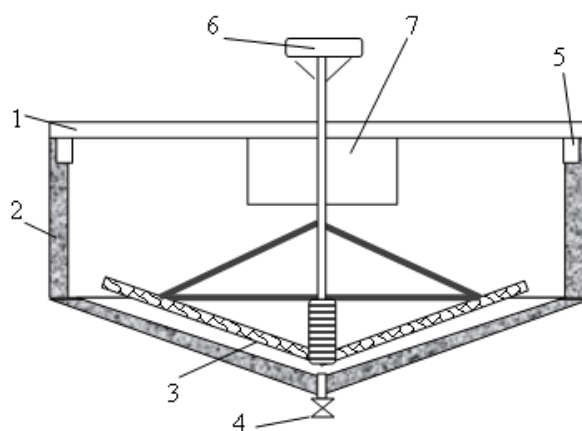


Рис. 3.6. Схема сгустителя: 1 – укрытие сгустителя; 2 – железобетонный чан с футеровкой, гидроизоляцией и кислотоупорной керамикой; 3 – перегребающий механизм; 4 – узел выпуска нижнего слива; 5 – сливной желоб для верхнего слива; 6 – приемник исходной пульпы; 7 – привод

**Сгуститель** (рис. 3.6) представляет собой чан диаметром 10–18 м и высотой 4–5 м с подвешенным на ферме перегребающим устройством. Чан изготавливают из дерева, железобетона или листовой стали и футеруют кислотоупорным кирпичом по рубероиду или полиизобутилену. Днище сгустителя делают с небольшим уклоном (8–15°), что помогает оседающему твердому материалу передвигаться к центральному разгрузочному отверстию. Этому же способствует перегребающий механизм, состоящий из привода и вертикального вала с прикрепленной к нему крестовиной с гребками. Перегребающий механизм выполняют из кислотостойкой стали либо гуммируют.

Пульпу, содержащую 50–100 г/л твердого, подают в приемник с решеткой для улавливания из пульпы случайных предметов (тряпок, щепок).

В сгустителе твердые частицы пульпы оседают на дно, собираются перегребающим механизмом к центру аппарата и выгружаются, а жидкая фаза пульпы вытесняется вновь поступающей более тяжелой пульпой вверх и переливается в кольцевой желоб. Для интенсификации процесса отстаивания в пульпу добавляют полиакриламид (ПАА) или другие флокулянты, способствующий агрегации мелких частиц в более крупные и тяжелые флокулы. Слив сгустителя, почти не содержащий твердого, направляют на очистку, а сгущенную пульпу с отношением ж:т = 2:3 подвергают фильтрации.

Производительность сгустителя нейтрального цикла составляет 2,5–4,0 м<sup>3</sup> осветленного раствора на 1 м<sup>2</sup> в сутки, кислого цикла 6–7 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>2</sup> в сутки.

В сгущенной пульпе содержится твердого от 20 до 50 %, в нейтральном сливе – 1–2 г/л, в кислом – 30–50 г/л.

Технические характеристики сгустителей приведены в [табл. 3.3](#).

Таблица 3.3

Технические характеристики сгустителей

Параметр	Тип сгустителя					
	Ц-9	Ц-12	Ц-15	Ц-18	ЦВ-40	Ц-50
Диаметр чана, м	9	12	15	18	40	50
Частота вращения гребков, об/мин	0,21	0,16	0,13	0,12	0,06	0,06
Мощность привода, кВт	2,2	3	3	3	6	11
Производительность по твердому, т/сут	60	100	170	250	1 000	1 750

Для первой стадии фильтрации сгущенной пульпы применяют рамный вакуум-фильтр периодического действия. Он состоит из нескольких железобетонных бункеров, покрытых изнутри кислотостойкой футеровкой, и нескольких фильтрующих «корзин». Корзина представляет собой набор фильтрующих элементов – рам (10–20 рам).

Раму составляет деревянный брус, к которому прикреплена медная изогнутая труба диаметром 25 мм. Один торец трубы заглушен, другой соединен с вакуум-насосом. Нижний горизонтальный участок трубы перфорирован. Между трубой и деревянным брусом установлены деревянные рифленные планки. Всю раму обтягивают фильтровальной тканью. Размер рамы 2,5×3 м. При работе вакуум-насоса внутри тканевого мешка создается разрежение, в результате чего жидкость просачивается сквозь ткань, стекает по бороздкам деревянных планок вниз и отводится через отверстия трубы. Твердые частицы пульпы задерживаются тканью и образуют на ней осадок (кек).

Корзину с рамами мостовым краном погружают в бункер с пульпой, перемешиваемой воздухом. Включают вакуум. Жидкая фаза пульпы под действием разрежения проходит внутрь рам и по трубам отводится в вакуум-ресивер, в котором с помощью вакуум-насоса поддерживается постоянное разрежение. Фильтрат скапливается на дне ресивера, откуда перекачивается в чан-сборник.

Когда слой кека на поверхности рам достигнет толщины 30–40 мм, корзину поднимают краном и, не выключая вакуума, чтобы не отпал кек, переносят в промывной бункер. Для удаления цинкового раствора, содержащегося в порах кека, через кек фильтруют воду. После промывки и подсушки кека вакуум отключают, в фильтр вводят сжатый воздух, и кек сбрасывают в бункер с промывной водой. Корзину с рамами возвращают в бункер с пульпой на новый цикл фильтрации. Кек в промывном бункере репульпируют и откачивают на вторую стадию фильтрации.

Производительность рамного фильтра по сухому кеку составляет около 0,3 т/сут на 1 м<sup>2</sup> фильтрующей поверхности. Влажность кека равна 40 %.

Вторую стадию фильтрации проводят на [дисковых вакуум-фильтрах](#) непрерывного действия. Дисковый фильтр состоит из нескольких фильтрующих дисков, вращающихся на центральном валу в металлическом корыте специальной формы. Каждый диск имеет 8–10 отдельных секторов, изготовленных из дерева. На сектора надеты мешки из фильтровальной ткани. В полом валу внутри вдоль стенок отлиты продольные каналы по числу секторов в диске с отверстиями для подсоединения секторов всех дисков. Другой конец каналов соединен с распределительной головкой, к которой подведены трубы вакуумной линии и сжатого воздуха.

Во время работы фильтра часть диска погружена в пульпу. При опускании сектора диска в пульпу автоматически к нему подводится вакуум, и происходит набор кека, пока сектор погружен в пульпу. Когда сектор при вращении диска выходит из пульпы, осуществляется сушка кека просасываемым воздухом. Перед очередным погружением сектора в корыто фильтра в него автоматически подается сжатый воздух, который сбрасывает (отдувает) кек. Полнота съема кека с фильтрующей поверхности обеспечивается специальными ножами.

Производительность дискового фильтра по сухому кеку составляет 1–2 т/сут на 1 м<sup>2</sup> фильтрующей поверхности. Влажность кека равна 30–35 %.

На ряде зарубежных заводов для фильтрации сгущенной пульпы используют [барабанные фильтры](#).

Барабанный фильтр непрерывного действия ([табл. 3.4](#)) состоит из вращающегося барабана с перфорированной боковой поверхностью, покрытого снаружи фильтровальной тканью и разделенного на ряд ячеек, резервуара с пульпой, в который барабан погружен частью своей поверхности, системы труб внутри барабана для отвода жидкости из ячеек, источников вакуума и сжатого воздуха, цапф, поддерживающих барабан на опорах с подшипниками, распределительных головок, через которые в ячейки барабана подается сжатый воздух или в них создается разрежение, ножей, срезающих осадок с фильтровальной ткани, электродвигателя, редуктора и зубчатой передачи для вращения барабана и привода для перемешивания пульпы в резервуаре.

Таблица 3.4

Технические характеристики барабанных вакуум-фильтров

Параметр	Тип фильтра			
	БОУ 10-2,6	БОУ 20-2,6	БОУ 40-3	БОУ 100-4,2
Площадь фильтрования, м <sup>2</sup>	10	20	40	100
Диаметр барабана, м	2,6	2,6	3	4,2
Длина барабана, м	1,35	2,7	4,4	7,6
Частота вращения барабана, об/мин	0,13–2	0,13–2	0,28 0,57 0,85 1,72	0,12–0,7
Масса барабана, кг	4 650	8 930	10 500	38 200

Ячейки барабана при движении по окружности присоединяются в определенной последовательности к источникам вакуума или сжатого воздуха. Под действием вакуума жидкость проходит через фильтровальную ткань и по трубам направляется в сборник. На поверхности ткани образуется осадок из твердых частиц пульпы. Ячейка барабана проходит затем зоны обезвоживания и промывки, присоединенные с помощью распределительной головки к источнику вакуума, а также зоны удаления осадка и регенерации фильтровальной ткани, находящиеся под давлением воздуха. Осадок на ткани разрыхляется и ножом отделяется от нее. Более тонкие слои осадка снимают бесконечными шнурами, расположенными с шагом до 25 мм и огибающими барабан фильтра.

Производительность вакуум-фильтра зависит от многих факторов: величины погружения фильтрующей поверхности в пульповую ванну и частоты ее вращения; свойств пульпы (крупности твердых частиц, вязкости, температуры, содержания твердой и жидкой составляющих пульпы); качества фильтровальной ткани и способа ее очистки; величины вакуума и качества отдувки кека.

Основной аппарат для фильтрации пульп с небольшим содержанием твердого (1–5 г/л) – фильтр-пресс. На нем фильтруют пульпу после очистки раствора от примесей, а также слив нейтральных сгустителей. На металлической станине фильтр-пресса установлены пустотелые рамы и сплошные рифленые плиты (из чугуна или дерева). Между каждой плитой и рамой зажата фильтровальная ткань. Рама с двумя плитами является фильтровальной ячейкой. В раму под давлением 0,2–0,3 МПа нагнетают пульпу. Твердые частицы остаются внутри рамы, а раствор проходит через фильтроткань и стекает по рифленой поверхности плиты в желоб.

По мере накопления кека в рамах и забивания ткани тонкими частицами осадка скорость фильтрации уменьшается, вплоть до остановки фильтрации. Тогда прекращают подачу раствора, продувают рамы сжатым воздухом, ослабляют зажим, обеспечивающий герметичное прилегание плит к рамам, плиты и рамы разводят и очищают от кека. Фильтроткань промывают или заменяют новой. Сборку, разборку фильтра и снятие осадка производят вручную. Зажим набора рам и плит осуществляют с помощью гидравлического или механического привода. Общая фильтрующая поверхность фильтр-прессов составляет 80–100 м<sup>2</sup>. Производительность фильтр-пресса при фильтрации пульпы медно-кадмиевой очистки равна 5–10 м<sup>3</sup>/сут на 1 м<sup>2</sup> фильтрующей поверхности.

Сгущение и фильтрация пульп цинкового производства вызывают большие трудности, препятствуют увеличению производительности этих цехов и не позволяют осуществить комплексную автоматизацию процессов выщелачивания обожженного материала и очистки растворов.

Показатели работы различных фильтров приведены в [табл. 3.5](#).

Характеристика и показатели работы промышленных фильтров

Аппарат	Фильтрующая поверхность, м <sup>2</sup>	Удельная производительность, т/(м <sup>2</sup> ·сут)	Остаточная влажность осадка, %
Барабанный вакуум-фильтр	3–40	0,2–1,2	15–40
Дисковый вакуум-фильтр	9–68	0,6–1,2	15–30
Фильтр-пресс	2,5–100	0,1–0,2	12–20
Ленточный фильтр	2–3	3–5	20–40
Свечевой фильтр	40	20–40 м <sup>3</sup> /ч	50–60
Нутч-фильтр	3–12,5	4–6	15–30

Автоматизировать работу периодически действующих рамных вакуум-фильтров и фильтр-прессов невозможно. Поэтому ведутся многочисленные исследования по разработке и освоению новой аппаратуры для отделения жидкого от твердого.

Для фильтрации пульп, полученных при выщелачивании цинкового огарка, были испытаны различные типы центрифуг непрерывного действия: фильтрующие, отстойные. Но все они оказались непригодными для этой цели. Производительность их при фильтрации пульп цинкового производства была низкой, а расход электроэнергии высоким, поэтому они менее экономичны, чем сгустители и рамные вакуумные фильтры.

На одном из заводов США установлены фильтры-сгустители. Конструкция этого аппарата позволяет одновременно проводить в нем процессы сгущения и фильтрации.

Испытания этого аппарата на отечественном заводе показали, что при фильтрации нейтральной пульпы от выщелачивания обожженного концентрата производительность фильтров-сгустителей намного больше, чем сгустителей. К недостаткам аппарата относятся высокий расход фильтроткани и большие затраты труда на обслуживание, что определило его малую эффективность. Видимо, по этой причине фильтр-сгуститель не получил распространения ни у нас, ни за рубежом.

Для улучшения показателей сгущения используют поверхностно-активные вещества – флокулянты, способствующие агрегации мелких частиц в более крупные флоккулы. В настоящее время на большинстве заводов используется полиакриламид (ПАА), но ведутся исследования других, более эффективных флокулянтов (санфлок, флокотон).

### 3.3. Электролиз цинка

Выделение цинка из очищенного раствора сульфата цинка с получением готового продукта осуществляют методом электролиза. Для осуществления процесса подводят электрический ток к электродам электролизной ванны: катодам (алюминиевым) и анодам (свинцовым). На катоде идет восстано-

ление ионов  $Zn^{2+}$  из раствора до металлического состояния:  $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$ . На аноде электрическая энергия расходуется на разложение воды с образованием газообразного кислорода:  $H_2O - 2e \rightarrow 0,5O_2 + 2H^+$ .

### 3.3.1. Теоретические основы электролитического выделения цинка из раствора

Цинк – один из наиболее электроотрицательных тяжелых металлов. Его стандартный потенциал равен  $\varphi_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0,76$  В. В силу этого электроосаждение цинка из кислых растворов – один из самых неустойчивых электрохимических процессов. Преимущественное выделение на катоде более отрицательного цинка перед водородом ( $\varphi_{H^0/H^+} = 0,0$  В) возможно благодаря высокому перенапряжению водорода на цинке (не менее 0,7 В), в то время как перенапряжение разряда ионов цинка составляет всего десятки милливольт. Поэтому в процессе электроосаждения необходимо соблюдать условия, обеспечивающие сохранение высокого перенапряжения водорода. Все факторы, снижающие перенапряжение водорода, способствуют его разряду, коррозии цинка и в конечном итоге приводят к снижению выхода по току и расстройству процесса электроосаждения цинка.

Потенциал разряда ионов на катоде выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + (RT/nF) \cdot \ln a - \Delta\varphi, \quad (3.45)$$

где  $\varphi$  – потенциал восстановления какого-либо иона на катоде, В;  $\varphi^0$  – стандартный потенциал восстановления какого-либо иона на катоде, В;  $T$  – температура электролита;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,31$  Дж/(моль·К);  $n$  – заряд иона;  $F$  – число Фарадея ( $F = 96\,487$  Кл/моль);  $a$  – активность иона в электролите, моль/л;  $\Delta\varphi$  – перенапряжение (поляризация) восстановления иона, В.

На электродах в первую очередь реализуются менее энергоемкие процессы. На катоде сначала восстанавливаются элементы с более электроположительным потенциалом.

Для ионов цинка и водорода потенциалы разряда на катоде могут быть представлены следующими выражениями:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn^0} = +0,763 + 0,0291 \lg a_{Zn^{2+}} - \Delta\varphi_{Zn^0}, \quad (3.46)$$

$$\varphi_{H^0/H^+} = 0,058 \cdot \lg a_{H^+} - \Delta\varphi_{H^0}, \quad (3.47)$$

где  $a_{Zn^{2+}}$  – активность ионов цинка в растворе;  $a_{H^+}$  – активность ионов водорода в растворе, моль/л;  $\Delta\varphi_{Zn^0}$ ,  $\Delta\varphi_{H^0}$  – перенапряжение цинка и водорода, В.

На перенапряжение водорода влияют материал катода, плотность тока, состав и температура электролита, состояние поверхности осажденного цинка.

Катоды для электролиза цинка изготавливают из алюминия, т.к. на нем водород выделяется с большим перенапряжением ( $\Delta\varphi_{\text{H}}^0 = 1,1 \text{ В}$ ).

Зависимость перенапряжения водорода на цинке от катодной плотности тока при  $25^\circ\text{C}$  выражается уравнением

$$-\Delta\varphi_{\text{H}}^0 = 0,77 + 0,118 \cdot \lg i_{\text{к}}, \quad (3.48)$$

где  $i_{\text{к}}$  – катодная плотность тока,  $\text{А/м}^2$ .

Зависимость перенапряжения водорода от температуры приближенно можно выразить уравнением

$$\Delta\varphi_{\text{H}}^0(t) = \Delta\varphi_{\text{H}}^0(25) - 0,16 \cdot \lg(t/25), \quad (3.49)$$

где  $t$  – температура электролита,  $^\circ\text{C}$ ;  $\Delta\varphi_{\text{H}}^0(t)$ ,  $\Delta\varphi_{\text{H}}^0(25)$  – перенапряжение водорода на цинке, соответственно, при температуре электролита  $t$  и при  $25^\circ\text{C}$ .

Как видно из уравнения, с повышением температуры электролита перенапряжение водорода снижается и это приводит к понижению выхода по току цинка.

В кислых растворах перенапряжение водорода снижается с повышением концентрации кислоты.

При электролизе цинка большие затруднения вызывают катионы металлов-примесей, которые способны восстанавливаться на катоде. Совместное осаждение на катоде цинка и металла-примеси становится термодинамически возможным, когда электродный потенциал металла-примеси более положительный или равен потенциалу цинка:  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \leq \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ .

Ионы металлов, более электроотрицательных, чем цинк (алюминий, натрий, калий, магний, марганец), не восстанавливаются на катоде, т.к. практически невозможно создать условия для их совместного разряда с цинком. Так, для присутствующих в электролите ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  совместный разряд цинком возможен при их концентрации в растворе  $10^{16}$ ,  $10^{34}$ ,  $10^{55}$  г/л соответственно. Но накопление катионов этих металлов в электролите ведет к повышению вязкости и удельного сопротивления электролита, вследствие чего увеличивается напряжение на ванне и возрастает расход электроэнергии при электролитическом выделении цинка.

Ионы металлов, более электроположительных, чем цинк, восстанавливаются на катоде при любых условиях. При этом одни металлы (кадмий, свинец, железо) только загрязняют катодный цинк и существенно не влияют на выход по току. Другие металлы-примеси (медь, кобальт, сурьма, никель) сильно влияют на выход по току цинка. Эти металлы, восстанавливаясь на цинковом катоде, образуют микрокатод, на котором при данной плотности тока перенапряжение водорода становится ниже, чем на цинке, и начинается интенсивное выделение водорода при электролизе. Кроме того, металлы-примеси, имеющие более высокий потенциал, чем у цинка, образуют на поверхности цинкового катода многочисленные гальванические микроэlemen-

ты типа:  $Zn/H_2SO_4/Me$ , где  $Me - Cu, Ni, Co, Sb$ . Работа этих короткозамкнутых микроэлементов приводит к растворению катодного осадка цинка, так как цинк в этих элементах выполняет роль анода.

Сурьма при концентрации 0,1 мг/л заметно снижает выход по току, а при 1 мг/л коррозия идет так интенсивно, что от катода отслаиваются тонкие слои цинка. В присутствии в электролите селена и теллура на катодном осадке возникают борозды и мелкие сквозные отверстия с небольшим растворением цинка вокруг отверстий со стороны алюминиевой матрицы.

Особенно опасная примесь – германий. При концентрации его в электролите свыше 1 мг/л осаждение цинка на катоде может совсем прекратиться. Германий, как и селен, но в значительно большей степени способствует образованию в осадке мелких сквозных отверстий, увеличенных со стороны матрицы. Вредное действие германия возрастает в присутствии кобальта и сурьмы. Возникновение отверстий в осадке объясняют образованием летучих гидридов примесей, которые, удаляясь, сильно разрыхляют поверхность осадка.

Поскольку вредное действие примесей связано с ухудшением структуры катодного осадка, с увеличением его шишковатости и пористости, то одной из мер противодействия этому является введение в электролит поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые, адсорбируясь на активных точках роста кристаллов, затормаживают разряд ионов цинка или ионов водорода в этом месте. Осадки становятся более плотными и гладкими, фактическая плотность тока возрастает, приближаясь к расчетной. При электроосаждении цинка в качестве ПАВ применяют столярный клей и желатин.

Марганец не разряжается на катоде, но тем не менее влияет на выход по току. Катионы  $Mn^{2+}$ , концентрируясь у катода, несколько замедляют диффузию катионов  $Zn^{2+}$  к катоду, но вблизи анода катионы  $Mn^{2+}$  окисляются до  $MnO_2$  или  $MnO_4^-$ . Попадание окисленных форм марганца к катоду приводит к их восстановлению до  $Mn^{2+}$ , что снижает выход по току цинка.

Марганец, находящийся в электролите, постепенно окисляется на аноде и образует шлам нерастворимого диоксида марганца. Этот шлам сорбирует некоторое количество вредных примесей ( $As, Sb, Ge, Cu, Ni, Pb$ ) и выводит их из активного состояния, тем самым способствуя повышению выхода по току.

Гидраты диоксида марганца, осаждаясь на аноде, предохраняют его от разрушения, а на катоде действуют как поверхностно-активная добавка, сглаживающая катодный осадок. Кроме того, катионы  $Mn^{2+}$  предупреждают коррозию анода в результате окисления ионов  $Cl^-$ .

Газообразный хлор, выделяющийся на аноде, отравляет атмосферу цеха, корродирует анод. В присутствии достаточного количества ионов  $Mn^{2+}$  газообразный хлор не выделяется, так как этому препятствует реакция

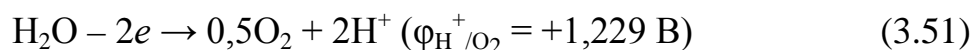


Таким образом, присутствие в электролите около 3 г/л  $Mn$  полезно.



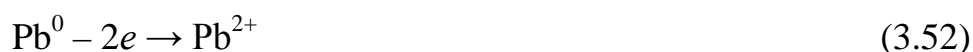
Аноды при электролизе цинка изготавливают из свинца с добавкой 0,75–1,0 % серебра, для придания им химической устойчивости и механической прочности. При электролитическом выделении цинка из раствора необходимо, чтобы продукты анодного процесса не загрязняли электролит, а сам процесс шел с минимальным расходом энергии, кроме того, вещество, выделяемое на аноде не должно быть токсичным.

В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяет процесс анодного разложения воды с образованием газообразного кислорода:



Для осуществления этого процесса анод должен быть изготовлен из такого материала, который при анодной поляризации до 1,229 В (а с учетом перенапряжения кислорода – до 2 В) не окислялся и не растворялся в электролите.

Потенциал растворения свинца составляет  $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0} = -0,126 \text{ В}$ , что значительно отрицательнее  $\varphi_{\text{H}^+/\text{O}_2} = +1,229 \text{ В}$ , и растворение свинца на аноде должно предшествовать разложению воды. Возможность применения свинцового анода объясняется связыванием ионов свинца в труднорастворимый сульфат свинца  $\text{PbSO}_4$ . Это облегчает ионизацию свинца, и на свинцовом аноде в сульфатной среде протекает электродный процесс:



В прианодном слое быстро наступает предел растворимости сульфата свинца, и на поверхности анода выкристаллизовывается рыхлый слой  $\text{PbSO}_4$ . Сульфат свинца обладает низкой электропроводностью, и для поддержания заданной скорости (плотности тока) приходится увеличивать анодную поляризацию.

При более высоком анодном потенциале свинец окисляется до диоксида  $\text{PbO}_2$ , который откладывается в порах рыхлого слоя  $\text{PbSO}_4$  и закрывает их:



После этого растворение свинцового анода прекращается. Но так как диоксид свинца обладает электронной проводимостью, то при дальнейшей поляризации анода протекает процесс (3.51). Однако выделение кислорода на  $\text{PbO}_2$  идет с большим перенапряжением, и процесс (3.51) протекает с необходимой скоростью ( $i_a = 500\text{--}600 \text{ А/м}^2$ ) при анодном потенциале около 2 В.

## 3.3.2. Показатели и режимы процесса электроосаждения цинка

Восстановление цинка из сульфатного раствора с получением качественного катодного металла при возможно низких затратах – основная цель электролиза.

Основными показателями электролиза являются – выход цинка по току, т.е. КПД использования тока, %; удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг(т) катодного цинка; качество катодного цинка.

Выход цинка по току при электролитическом осаждении цинка характеризует эффективность использования электрического тока в процессе катодного восстановления цинка. Определяют выход по току как долю электрического тока, затраченного на осаждение цинка, от количества прошедшего через катод электричества:

$$\eta_T = (Q_{\text{прак}}/Q_{\text{теор}})100 \%, \quad (3.55)$$

где  $Q_{\text{прак}}$  – количество вещества, практически выделившегося при прохождении заданного количества электричества, г;  $Q_{\text{теор}}$  – количество вещества, которое должно было выделиться по закону Фарадея при прохождении того же количества электричества, г.

Выход по току при электроосаждении цинка зависит от концентрации цинка и серной кислоты в электролите, плотности тока, температуры, загрязненности электролита примесями и состояния катодной поверхности.

Затраты на электроэнергию составляют значительную долю себестоимости электролиза. Эффективность использования электроэнергии в процессе электролитического осаждения цинка оценивают по удельному расходу электроэнергии на 1 кг катодного цинка, который вычисляют по уравнению

$$W_{\text{уд}} = U_{\text{в}} \cdot 100 / (q_{\text{Zn}} \cdot \eta_T) = 81,97 (U/\eta_T), \quad (3.56)$$

где  $W_{\text{уд}}$  – удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг;  $U_{\text{в}}$  – напряжение на ванне, В;  $\eta_T$  – выход по току, %;  $q_{\text{Zn}}$  – электрохимический эквивалент цинка (1,22 г/(А·ч)).

Повысить эффективность использование электроэнергии можно путем снижения напряжения на ванне и увеличения выхода по току.

Напряжение на ванне складывается из следующих величин:

$$U_{\text{в}} = (\varphi_{\text{а}} + \Delta\varphi_{\text{а}}) - (\varphi_{\text{к}} + \Delta\varphi_{\text{к}}) + \Delta U_{\text{эл}} + \Delta U_{\text{ш}} + \Delta U_{\text{к}}, \quad (3.57)$$

где  $\varphi_{\text{а}}$ ,  $\varphi_{\text{к}}$  – электродный потенциал анода и катода, В;  $\Delta\varphi_{\text{а}}$ ,  $\Delta\varphi_{\text{к}}$  – анодная и катодная поляризация, В;  $\Delta U_{\text{эл}}$  – потеря напряжения в электролите, В;  $\Delta U_{\text{ш}}$  – потеря напряжения в шламовой корке, В;  $\Delta U_{\text{к}}$  – падение напряжения в металлических проводниках и контактах, В,

$$\Delta U_{\text{эл}} = I \cdot R_{\text{эл}} = \rho \cdot \ell \cdot i, \quad (3.58)$$

где  $I$  – сила тока, А;  $R_{эл}$  – сопротивление электролита, Ом;  $\rho$  – удельное сопротивление электролита, Ом·м;  $\ell$  – расстояние между электродами, м;  $i$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>.

Примерное соотношение составляющих напряжения на ванне в производственных условиях следующее, %: электродные потенциалы и поляризация электродов 75–77; падение напряжения в электролите 15–17; в шламе на аноде 1–3; в контактах 1–2; в катодных штангах 0,5–4; в анодных штангах 0,5–0,6.

Качество катодного осадка зависит от плотности тока, чистоты электролита, содержания в нем цинка и серной кислоты, температуры, продолжительности наращивания осадка на катоде. Положительное влияние на структуру катодного осадка оказывает желатин, столярный клей, тетрабутиламмонийидит. Добавка к электролиту этих веществ приводит к образованию на катоде гладкого мелкокристаллического осадка с весьма высокими антикоррозийными свойствами.

С повышением температуры резко снижается эффективность действия поверхностно-активных веществ, что выражается в снижении катодной поляризации цинка; это может быть объяснено частичной десорбцией поверхностно-активных веществ с осадка.

При долгом наращивании осадка развиваются неровности на его внешней поверхности, появляются дендриты. Это обусловлено увеличением дефектности кристаллической структуры, вызывающей неравномерный рост осадка. Если периодически прерывать электролиз, то это ослабляет отмеченное явление вследствие пассивации дефектных участков поверхности. То есть при прерывистом токе катодный осадок получается более ровным.

Основные режимные параметры электролиза раствора сульфата цинка следующие:

- 1) плотность тока на катодах;
- 2) напряжение на электролизных ваннах;
- 3) состав электролита;
- 4) температура электролита;
- 5) скорость циркуляции электролита;
- 6) продолжительность наращивания катодного осадка цинка.

Для протекания процесса восстановления цинка на катоде необходимо наложить на электроды от внешнего источника некоторое напряжение, определяемое термодинамикой процесса и равное 2,35–2,45 В. Но потери напряжения на преодоление ряда поляризаций и электрических сопротивлений во внутренней цепи электролизера повышают необходимое в промышленных условиях напряжение до 3,2–3,8 В.

Повышение плотности тока увеличивает напряжение на ванне, что может привести к увеличению удельного расхода электроэнергии.

С технико-экономических позиций оптимальные значения плотности тока при электролизе цинковых растворов равны 450–700 А/м<sup>2</sup> и, соответственно, расход электроэнергии будет равен 3 000–3 300 кВт·ч/т катодного цинка. В практике диапазон используемых плотностей тока более широк: от 250 до 1 000 А/м<sup>2</sup>.

Повышение плотности тока используют для интенсификации электролиза, чтобы сократить значительные капиталовложения на электролизный передел. Однако это сопряжено с повышением расхода электроэнергии, ухудшение условий труда (усиливаются вредные газовыделения). Если производственные мощности имеют резерв, то используют пониженные плотности тока. Снижение катодной плотности тока предпочтительно потому, что стабилизирует режим электролиза (температуру и кислотность электролита), уменьшает удельный расход электроэнергии, увеличивает длительность наращивания цинкового осадка (это сокращает затраты труда на сдирку катодного цинка). В отечественной практике наиболее распространенными являются катодные плотности тока 550–650 А/м<sup>2</sup>.

На показатели электролиза существенно влияет состав электролита: содержание в электролите кислоты, цинка и примесей. Повышение кислотности электролита уменьшает напряжение на ваннах (растёт электропроводность электролита), улучшает качество катодного цинка (подавляется дендритообразование и образуются осадки более плотные и гладкие); уменьшает циркуляцию цинка с отработанным электролитом.

Однако повышение кислотности имеет ограничения, обусловленные несколькими причинами. Повышение кислотности уменьшает перенапряжение водорода, снижая выход цинка по току, усиливает коррозию катодного цинка и коррозионное воздействие на аппаратуру и требует дорогих кислото-стойких материалов для оборудования электролизного передела, усугубляет влияние на электролиз тех примесей, которые коррозионно влияют на цинковый осадок. Следовательно, повышение кислотности электролита требует более глубокой очистки растворов сульфата цинка от примесей.

В практике цинкового производства используют электролиты, содержащие H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 120–170 г/л.

На показатели электролиза влияет содержание цинка в электролите. Повышение концентрации цинка, при постоянной кислотности электролита, увеличивает эффективность использования электрического тока. Напротив, обеднение электролита цинком в ходе электролиза приводит к понижению выхода цинка по току, особенно, при снижении концентрации цинка ниже 45 г/л.

Допустимые пределы содержания примесей в электролите зависят от плотности тока, концентрации кислоты и температуры. Характерные содержания примесей в промышленных цинковых растворах составляют, мг/л: 0,05–0,1 Cu; 0,05–0,1 In; 0,1–0,5 Ni; 0,1–0,4 Co; 0,5–2,0 Cd; 0,1–0,2 Sb; 0,05–0,1 As; 20–50 Fe; 20–50 F; 20–150 Cl.

Чем выше температура электролита, тем лучше электропроводность его, это понижает удельный расход электроэнергии, но с повышением температуры усиливается коррозионное влияние примесей на катодный цинк и на свинцовый анод и снижается выход по току. Разнохарактерное влияние температуры на электролиз требует оптимизации этого параметра. Чем чище электролит, тем выше может быть температура электролита, но в умеренных пределах. В производственной практике обычные пределы – 36–40 °С.

Циркуляция раствора, поступающего на электролиз, выбирается в зависимости от режима электролиза и состава электролита. Повышение плотно-

сти тока и связанное с этим усиление тепловыделения и концентрационной поляризации, повышение содержания примесей, снижение концентрации цинка в исходном растворе – всё это требует интенсивной циркуляции электролита.

Время наращивания катодного цинка ограничено тем, что с увеличением толщины цинкового осадка его поверхность становится всё менее ровной, что вызывает снижение истинной плотности тока, а вследствие этого – понижение выхода по току цинка и коррозию цинка примесями.

Время наращивания цинка можно увеличить уменьшением плотности тока без увеличения толщины катодного цинка. Но без снижения катодной плотности тока увеличение времени наращивания цинка требует снижения концентрации примесей в электролите. Обычные длительности наращивания катодного осадка цинка – 24, 48 и 72 ч.

### 3.3.3. Аппаратурное оформление процесса электролиза цинка

[Ванны для электролиза цинка](#) (рис. 3.7) изготавливают в основном из железобетона. Внутренние стенки ванны футеруют рольным свинцом, полихлорвинилом или листовым винипластом. Из винипласта делают также и обортовку ванн и сливные пробки.

Винипластовая футеровка, в отличие от свинца, исключает возможность замыкания на корпус, но трудоемкость изготовления и растрескивание при эксплуатации снижают ее достоинства. Лучше себя зарекомендовала футеровка из полихлорвинила.

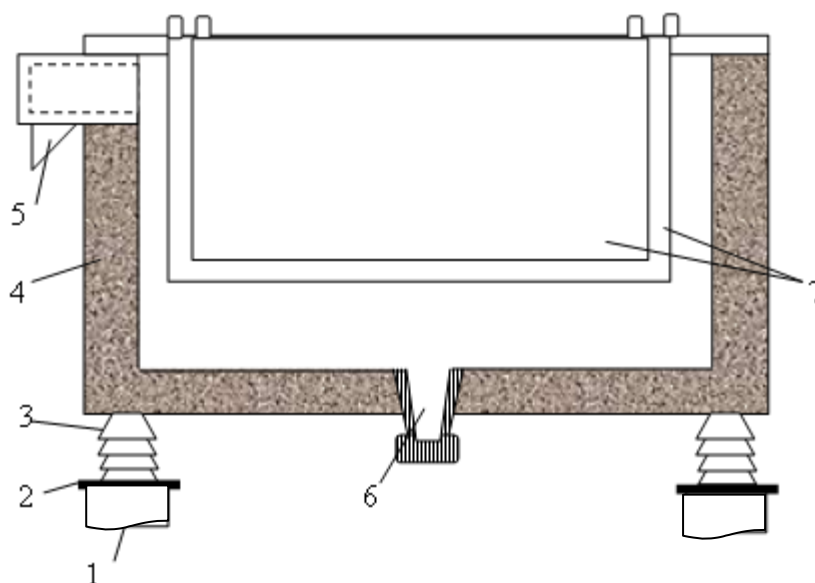


Рис. 3.7. Схема железобетонной электролизной ванны для электроосаждения цинка: 1 – рама; 2 – винипластовая прокладка; 3 – изолятор; 4 – корпус; 5 – сливной носик; 6 – отверстие для стока электролита

Корпус ванны устанавливают на железобетонную раму, покоящуюся на столбах высотой 2 м. Ванна опирается на четыре изолятора из стекла или фарфора.

Для отвода раствора ванны снабжены сливными носиками, изготовленными из винипласта или свинца. Днище ванны имеет отверстие для аварийного стока электролита и смыва шлама.

В ванну внутренними размерами  $(2,08 \div 2,18) \times (0,86 \div 0,91) \times (1,45 \div 1,50)$  м устанавливают 28–32 катода и 29–33 анода. Ванна рассчитана на силу тока 15–20 кА. Число катодов и анодов зависит от размера ванны и от расстояния между электродами. Расстояние между осями одноименных электродов на отечественных заводах принято 58–60 мм, на большинстве зарубежных заводов 70–80 мм.

Аноды отливают из свинца чистотой 99,99 % с добавкой 1 % серебра. Поверхность анода выполняют гладкой или рифленой. Анодные штанги делают из медной освинцованной шины и приваривают к анодному полотну водородной сваркой. На края анодов укрепляют ограничители из дерева, прессованного стекла или винипласта. Эти ограничители упираются в края катода, фиксируют положение электродов, предупреждая короткие замыкания, улучшают условия циркуляции электролита.

Катоды изготовляют из холоднокатаного алюминиевого листа толщиной 3–4 мм. Для уменьшения дендритообразования на краях катоды делают на 20–25 мм шире и длиннее анодов. На края катодов для предупреждения осаждения на них цинка надевают деревянные или резиновые рейки. Катодный лист приваривают к алюминиевой штанге, на одном конце которой прикрепляют или приваривают медный контакт.

Ванны располагают в здании цеха рядами по 20–30 ванн. Между рядами ванн имеются проходы для обслуживания.

В процессе электролиза раствора сульфата цинка выделяется значительное количество тепла. Охлаждение цинкового электролита вне ванн (централизованное) или непосредственно в ваннах (индивидуальное) позволяет поддерживать его температуру в допустимых пределах. В настоящее время на всех заводах она составляет 36–40 °С.

Один раз в сутки катоды вынимают из ванны и отправляют на сдирку катодного цинка с алюминиевых матриц.

Катодный осадок цинка, в отличие от других металлов (медь, никель), не является конечным товарным продуктом цинкового завода. Катодные листы, имеющие развитую поверхность, на воздухе окисляются и, кроме того, они не удобны при хранении. Поэтому их переплавляют в индукционных печах с добавкой флюса – хлористого аммония (0,5–0,6 % от массы цинка). Хлористый аммоний разрушает оксидную пленку на поверхности катодных листов и способствует слиянию корольков расплавленного металла.

Производительность индукционных печей емкостью 20 т составляет 100–120 т/сут. Выход чушкового цинка от массы загружаемого катодного осадка – около 98 %. Потери цинка в угар могут достигать 0,3–0,4 %, в дроссы и пыль – до 2 %. Разливку металла проводят на карусельных или прямолинейных разливочных машинах.

### 3.4. Пирометаллургия цинка

По пирометаллургической схеме (см. [рис. 1.2](#)) в настоящее время получают около 15 % цинка. Несмотря на ее малостадийность и возможность переработки низкосортного цинкового сырья с высоким содержанием вредных для гидрометаллургических операций примесей (железа, мышьяка, сурьмы и кремнезема), эта технология не нашла широкого применения из-за большого расхода кокса (до 25 % от массы агломерата), большого расхода электроэнергии при использовании электропечей (3 000 кВт·ч/т цинка), малой комплексности использования сырья и получения цинка низших марок, требующего рафинирования.

#### 3.4.1. Обжиг цинковых концентратов перед дистилляцией

Первой операцией в этой технологии так же, как и в гидрометаллургической, является обжиг цинковых концентратов. Обжиг перед дистилляцией преследует следующие цели:

- возможно более полное удаление серы из цинковых концентратов, перевод цинка и других металлов в оксиды;
- предварительная отгонка из концентрата летучих соединений свинца, кадмия, мышьяка, сурьмы и некоторых рассеянных элементов;
- окускование мелкого материала шихты с получением кусков пористой структуры;
- получение концентрированных по  $\text{SO}_2$  газов, пригодных для производства серной кислоты.

Независимо от того, каким способом дистилляции получается цинк из огарка, необходимо чтобы нагреваемая шихта обладала достаточной пористостью, обеспечивающей хороший контакт оксида цинка с оксидом углерода, а также возможность свободного удаления образующихся цинковых паров.

Выполнение указанных условий достигается в ходе окислительно-спекающего обжига. Существует несколько способов осуществления этого процесса:

- 1) концентрат подвергают прямому обжигу со спеканием на агломерационной машине после предварительного перемешивания концентрата с обратным агломератом (на 20 частей концентрата 80 частей обратного агломерата) – процесс Робсона;
- 2) концентрат предварительно обжигают в многоподовых печах до содержания серы 8–10 %, после чего его спекают без добавки в шихту кокса или угля, за счет сгорания серы – процесс Ригга;
- 3) концентрат обжигают в многоподовых печах намертво, и огарок спекают в присутствии кокса – процесс Болена;
- 4) концентрат обжигают в печах кипящего слоя, и полученный огарок спекают.

Чаще всего используют окислительный обжиг на порошок в многопоровых печах или печах кипящего слоя до содержания серы в огарке 6–10 % и окислительно-спекающий обжиг полученного огарка на агломерационных машинах.

В ходе окислительного обжига в печах КС протекают реакции, аналогичные реакциям обжига цинковых концентратов перед выщелачиванием.

Ферритообразование при обжиге перед дистилляцией неопасно, так как ферриты цинка ( $n\text{ZnO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) легко восстанавливаются углеродом до металлического цинка.

Так как свинец и кадмий при дистилляции снижают прямой выход цинка в металл и ухудшают качество цинка, то в ряде случаев в шихту вводят хлористые соли, чтобы перевести свинец и кадмий в летучие хлориды и увеличить степень их отгонки из шихты при обжиге.

В первой стадии удаляют основное количество серы с получением газов, достаточно концентрированных по  $\text{SO}_2$  (5–8 %), чтобы перерабатывать их на сернокислотной установке, во второй стадии производят спекание огарка окислительного обжига на [агломерационных спекательных машинах](#). При этом происходят выгорание оставшейся серы и отгонка кадмия, германия, индия, галлия.

При агломерации благодаря большому избытку воздуха, хорошему отводу образующихся сернистых газов и высокой температуре процесса (1 100–1 200 °С) происходит интенсивное окисление сульфидов металлов до оксидов, и агломерат почти не содержит сульфатной серы.

Спекание огарка достигается в результате образования сравнительно легкоплавких силикатов железа, свинца и цинка. Использование флюсов для снижения тугоплавкости и увеличения доли связующих компонентов в агломерате нецелесообразно, т.к. это ухудшает условия дистилляции.

Агломерация придает материалу необходимые физические свойства – кусковатость, пористость, механическую прочность. Полученный агломерат поступает на дистилляцию.

### 3.4.2. Дистилляция цинка

Дистилляция цинка включает следующие физико-химические процессы: восстановление оксида цинка до металла; испарение (возгонка) металлического цинка; конденсацию паров металлического цинка.

В качестве восстановителя в шихту вводят кокс. Непосредственный контакт твердого углерода с оксидом цинка сильно затруднен. Взаимодействие может происходить только в местах касания углерода с окисленными соединениями цинка. Поэтому процесс восстановления цинка твердым углеродом по реакциям





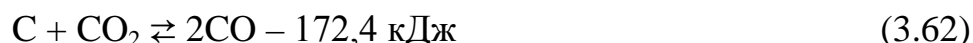


имеет второстепенное значение.

Основной процесс восстановления оксидов металлов при дистилляции развивается в соответствии с реакцией



Цинк сразу же испаряется и переходит в газовую фазу в виде пара, а образующийся диоксид углерода  $\text{CO}_2$  вызывает сдвиг реакции газификации твердого углерода в сторону образования  $\text{CO}$ :



Реакция восстановления  $\text{ZnO}$  будет протекать в прямом направлении, если парциальное давление  $\text{CO}$  в газовой фазе будет больше равновесного по реакции (3.60), но меньше равновесного для реакции (3.61).

Реакции (3.60) и (3.61) обратимы, протекание их в ту или другую сторону зависит от температуры и состава газовой фазы. Так как обе реакции эндотермические, то они активно протекают в прямом направлении при высоких температурах и в обратном – при низких.

При температуре свыше 900–1 000 °С создаются благоприятные условия для восстановления и возгонки цинка.

В дистилляционном аппарате (реторте, печи) происходит насыщение газовой фазы парами цинка. Образовавшаяся парогазовая смесь, расширяясь, проходит в конденсатор, где быстро охлаждается.

Охлаждение парогазовой смеси без изменения ее состава возможно только до определенной температуры, при которой пар цинка становится насыщенным (наступает точка росы). При дальнейшем охлаждении парогазовой смеси начнется конденсация паров цинка.

Пары цинка могут конденсироваться на поверхности пылинок шихты или углерода, которые затем улавливаются из газов в виде пыли – пусьеры.

Цинк в шихте содержится в основном в виде  $\text{ZnO}$ , который при дистилляции восстанавливается и возгоняется. Некоторая часть цинка присутствует в шихте в виде ферритов цинка. В результате взаимодействия ферритов цинка с оксидом углерода выделяются пары цинка и низшие оксиды железа:



Из ферритов цинк может быть извлечен полностью. Однако при значительном содержании феррита цинка возможно оплавление шихты, что приводит к потерям цинка в раймовке (остаток от дистилляции) и к выходу из строя реторт.

Силикаты цинка, присутствующие в агломерате, восстанавливаются в условиях дистилляции при температуре выше 1 000 °С. Аллюминаты цинка, сульфид и сульфат цинка почти целиком переходят в раймовку.

Аллюминаты и сульфид цинка – трудновосстановимые соединения. Сульфат цинка восстанавливается СО до сульфида по реакции



Некоторая часть сульфата диссоциирует:



Образующийся при этом SO<sub>2</sub> восстанавливается углеродом до элементарной серы, пары которой сульфидируют пары цинка:



Поэтому сульфатная сера в шихте так же вредна, как и сульфидная.

Соединения железа (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2FeO·SiO<sub>2</sub> и др.) при дистилляции восстанавливаются до FeO или металлического железа:



Металлическое железо – сильный восстановитель. Оно может восстанавливать цинк из различных соединений (оксида, ферритов, силиката, сульфида) и способствовать повышению извлечения цинка:



Однако присутствие значительного количества железа в шихте оказывает вредное влияние на дистилляцию. Металлическое железо, взаимодейст-

вуя с углеродом, образует легкоплавкий чугун, а окисленные соединения железа, сплавляясь с кремнеземом, глиноземом и другими компонентами шихты, образуют легкоплавкий шлак. При наличии в шихте серы железо образует штейн. Все эти продукты разрушают стенки реторт.

Оплавление компонентов шихты резко ухудшает условия дистилляции цинка. Для предотвращения вредного влияния легкоплавких соединений железа в шихту вводят дополнительное количество кокса, впитывающего жидкие продукты, что удорожает процесс и снижает удельную производительность реторты.

Окисленные соединения свинца восстанавливаются при дистилляции до металлического свинца, сульфат – до сульфида свинца. Металлический свинец и его летучие соединения  $PbO$  и  $PbS$  частично испаряются и ухудшают качество конденсированного цинка. Большая часть металлического свинца и расплавленного оксида свинца фильтруется через слой шихты и разрушает стенки реторты.

Медь в агломерате находится в виде легковосстановимых оксидов, силикатов и ферритов меди. Восстановленная металлическая медь нелетуча и вся остается в раймовке, а при дистилляции с расплавлением шихты переходит в штейн.

Кадмий в цинковом агломерате присутствует в виде оксида  $CdO$ . Восстанавливается  $CdO$  при более низкой температуре, чем  $ZnO$ . В момент восстановления кадмий, как и цинк, находится в парообразном состоянии и улетучивается из реторты. Часть его конденсируется с цинком, но значительная доля переходит в пусьеру, которая заметно им обогащена и иногда служит источником получения кадмия.

Мышьяк и сурьма содержатся в агломерате в виде нелетучих антимонов и арсенатов металлов. При дистилляции эти соединения восстанавливаются до летучих трехоксидов и металлов и частично возгоняются, загрязняя цинк и пусьеру.

Золото и серебро при дистилляции шихты без ее расплавления остаются в твердых остатках процесса – раймовке. При расплавлении шихты золото и серебро переходят в свинец и штейн.

Все компоненты пустой породы оказывают отрицательное влияние на процесс или вследствие образования легкоплавких шлаков, склеивающих шихту и разрушающих реторты, или за счет образования с оксидом цинка трудновосстановимых соединений (например, цинковая шпинель  $ZnO \cdot Al_2O_3$ ), что снижает извлечение цинка при дистилляции.

Для дистилляции цинка используют горизонтальные и вертикальные реторты, шахтные и электрические печи.

Печи для дистилляции цинка в горизонтальных ретортах бывают разной конструкции. Реторты в печи расположены рядами (1-8 рядов), общее число реторт в печи колеблется от 200 до 1 000.

Реторта представляет собой цилиндр овального сечения длиной 1,8–1,9 м с толщиной: стенок – 30–35 мм и днища – 35–40 мм. Реторты изготавливают из огнеупорной глины и шамота с добавкой измельченного кокса. Каждая реторта закрытым концом опирается на капитальную стену, а открытым концом выходит в отверстие в фасадной стене печи. Перед открытым концом реторты снаружи печи вмонтированы чугунные полки, на которые устанавливают конденсаторы, соединенные с ретортой.

В реторту загружают шихту (до 100 кг), испарившийся при 1 200–1 250 °С цинк охлаждается и скапливается в конденсаторе, пусьера собирается в аллонже.

Выход раймовки зависит от состава концентрата и составляет до 60 % от массы перерабатываемой шихты. Обратными материалами при дистилляции цинка являются: часть раймовки, расположенная около устья реторты, дроссы, пусьера (если в ней мало кадмия), конденсаторный бой.

Прямой выход годного цинка составляет около 75 %. Общее извлечение цинка при дистилляции (с учетом возврата в шихту всех обратных промпродуктов) в лучшем случае не превышает 89–92 %.

Примерное распределение цинка между продуктами дистилляции следующее, %: черновой цинк 85–86; раймовка – 5–7; пусьера – 3–5. Расход угля на восстановление шихты и обогрев реторт составляет обычно около 3 т на 1 т получаемого цинка. Поэтому цинковые дистилляционные заводы располагают в районах добычи угля, а не рядом с производством концентратов.

Дистилляция в горизонтальных ретортах – периодический процесс с суточной цикличностью. Все обслуживание печи ведется вручную.

Вертикальная реторта (рис. 3.8) по конструкции представляет собой шахту, сложенную из карборундового фасонного кирпича на карборундовом цементе. Горизонтальное сечение реторты – прямоугольник шириной 300–330 мм и длиной 1,5–2,0 м. Высота реторты достигает 10–12 м.

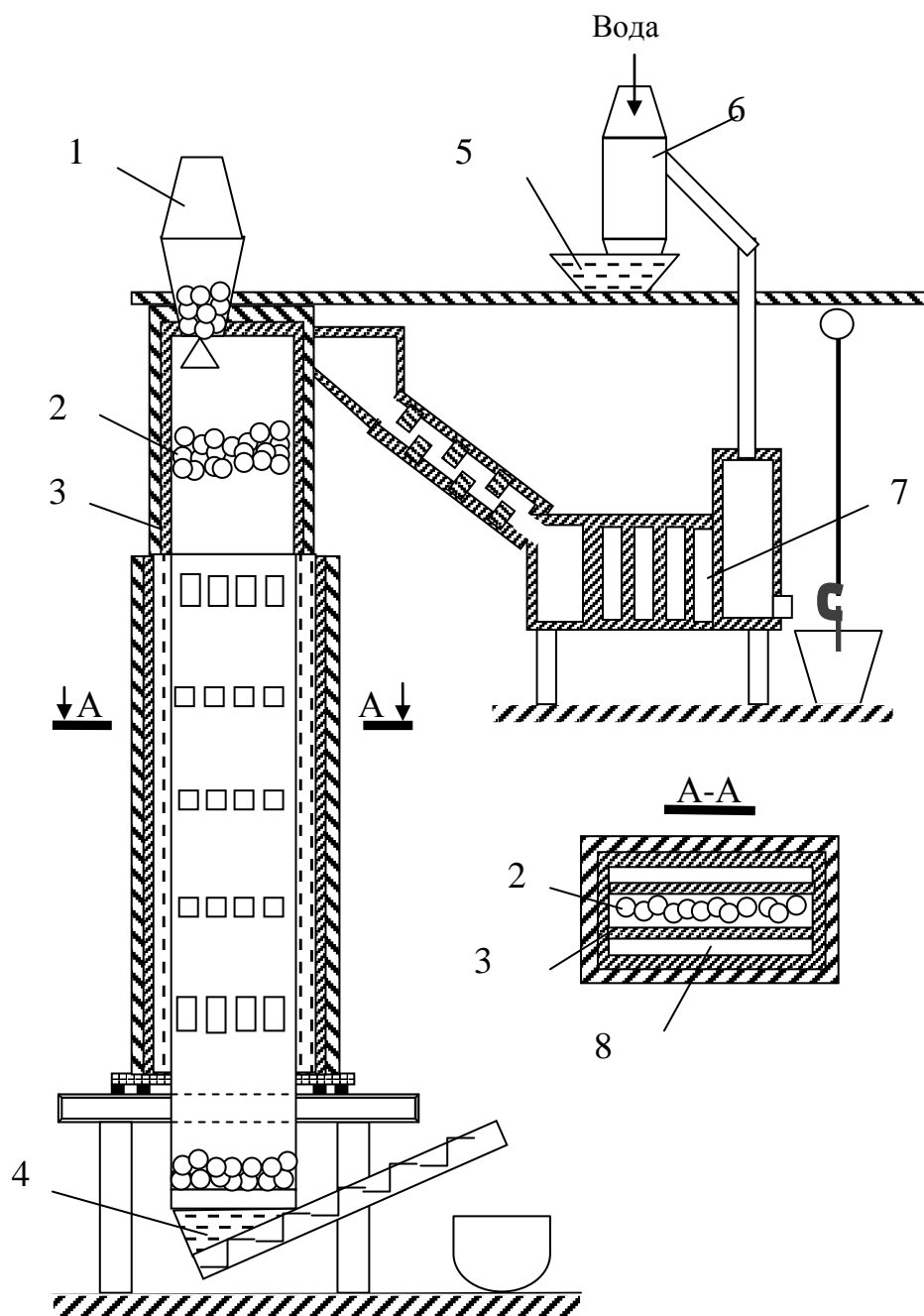


Рис. 3.8. Схема вертикальной реторты для непрерывной дистилляции цинка: 1 – загрузочное устройство; 2 – шихта; 3 – реторта; 4 – разгрузочное устройство; 5 – отстойник; 6 – скруббер; 7 – конденсатор; 8 – камера сгорания газа

Длинные стороны реторты сопряжены с двумя камерами сгорания. В качестве горючего используют смесь природного или генераторного газа с газом, выходящим из конденсатора с высоким содержанием  $\text{CO}$ . В топочных камерах поддерживают температуру  $1\ 300\text{--}1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ . Максимальная температура внутри реторты составляет  $1\ 275\text{--}1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Шихту подают в реторту через каждые 1,0–1,5 ч с помощью загрузочного устройства, не пропускающего атмосферный воздух в реторту. В верхней неотапливаемой части реторты высотой около 4 м происходит теплообмен между загружаемой шихтой и газами от дистилляции, которые таким образом частично охлаждаются до поступления в конденсатор.

Нижняя часть реторты так же, как и верхняя, не нагревается. Она погружена в водяной затвор, обеспечивающий герметичность. Раймовку с содержанием цинка 4–5 % направляют в отвал.

Парогазовая смесь в верхней части реторты с температурой 950–1 000 °С отводится в конденсатор. Температуру цинковой ванны в конденсаторе поддерживают на уровне 560 °С.

Газы, имеющие температуру 450–470 °С, отводятся из конденсатора через металлический стояк. Уловленная при этом в скруббере пыль в виде пульпы поступает в общий желоб, по которому стекает в отстойник. Пусьера содержит 62 % Zn, ее возвращают в шихту агломерации или продают в качестве сырья для производства оксида цинка.

Извлечение цинка в черновой металл составляет 92–93 %, в пусьере – 2–3 %, в раймовку – 4–5 %.

Процесс дистилляции цинка в вертикальных ретортах хорошо механизирован.

Ниже приведено сравнение некоторых показателей этих процессов, отнесенных к 1 т цинка (по данным английских заводов):

Тип реторты	Горизонтальная	Вертикальная
Расход электроэнергии, кВт·ч	22	250
Расход угля для нагрева и восстановления, т	2,22–3,39	1,54–1,71
Затраты труда, чел·ч	29–43	7,7–12,5
Извлечение цинка, %	89–93	90–94

Электротермическая дистилляция цинка основана на использовании электроэнергии для нагрева шихты. Известны два способа электротермической дистилляции цинка: в шахтных электропечах с твердой шихтой и в рудно-термических печах с расплавлением шихты и попутным получением шлака и чугуна.

Электротермические способы дистилляции цинка в определенной степени перспективны для дальнейшего применения благодаря возможности переработки низкосортного сырья, содержащего много железа, кремнезема и других примесей. Они дают хорошие показатели по извлечению и комплексности использования полиметаллического сырья.

Около трети производимого пирометаллургическим способом цинка приходится на дистилляционную плавку в шахтных печах («Империл Сметлинг – процесс»). Особенность процесса – совместная переработка цинковых и свинцовых концентратов или свинцово-цинкового коллективного концентрата с отношением Zn:Pb = 2:1.

Широкое распространение способ получил благодаря следующим достоинствам:

- 1) большой производительности агрегата по цинку (до 200 т/сут) и по свинцу (до 100 т/сут);
- 2) возможности переработки коллективных концентратов;
- 3) высокому извлечению цинка и свинца;
- 4) высокой производительности труда.

Загружаемая в печь шихта состоит из агломерата и кокса. Кокс предварительно подогревают до 800 °С, агломерат грузят холодным. Агломерат и кокс реагируют с горячим дутьем поступающим в печь через фурмы, в результате чего образуются свинец и шлак, которые собираются в горне печи, откуда их периодически выпускают в отстойник для разделения по плотности.

Плавку ведут на шлак состава, %: 32 CaO, 25 SiO, 20 FeO и 11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющий температуру плавления 1 250 °С. Шлак содержит 3–4 % Zn и 0,5–0,8 % Pb. Его гранулируют и отправляют в отвал.

Свинец стекает в горн печи и выпускается через сифон, его отправляют на рафинировочный завод.

Печные газы с температурой 950–1 000 °С, содержащие 3,9 % Zn, 11,3 % CO<sub>2</sub> и 18 % CO, направляют в конденсаторы.

В виде жидкого цинка конденсируется 87 % металла из парогазовой смеси, в виде пусьеры – 4 %, в виде дроссов и шламов – 8 %. Пусьеру, дроссы и шламы возвращают в шихту агломерации.

В чушковой цинк извлекают 91–93 % Zn, в шлаке теряют 6,5 % цинка, прочие потери составляют 2,5 %.

Переработка этим способом чисто цинковых концентратов представляет известную трудность, т.к. получение при этом достаточно прочного и крупного агломерата – задача весьма сложная. Присутствие в шихте свинца облегчает задачу получения прочного агломерата, а возможность попутного его извлечения при дистилляции цинка позволяет успешно применять этот процесс к свинцово-цинковой шихте.

К недостаткам процесса следует отнести низкое качество получаемого цинка, большой расход кокса, жесткие требования к качеству кокса и агломерата.

### 3.4.3. Рафинирование черного цинка

Цинк, полученный дистилляцией, называют черновым (или сырым), т.к. общее содержание примесей в нем достигает 3–4 %. В дистилляционном цинке, независимо от способа его получения может быть до 3 % Pb, до 0,3 % Fe, до 0,5 % Cd, а также медь, мышьяк, сурьма и другие примеси.

Черновой цинк идет в основном на оцинкование железа. Но большую часть дистилляционного цинка подвергают рафинированию. Применяют раз-

ные способы рафинирования: рафинирование ликвацией, дистилляцией, химическое и рафинирование ректификацией.

*Ликвационное* рафинирование основано на изменении растворимости металлов-примесей в расплавленном цинке при охлаждении расплава с последующим выделением металлов-примесей в отдельную металлическую фазу и разделением фаз по плотности.

Ликвацией рафинируют цинк от свинца и железа. Свинец ограниченно растворим в цинке. С понижением температуры до затвердевания происходит уменьшение взаимной растворимости цинка и свинца. На практике ликвацию проводят при 430–440 °С. Этой температуре соответствует содержание свинца в цинке около 1 %.

Железо с цинком образует ряд химических соединений ( $\text{FeZn}_3$  и  $\text{FeZn}_7$ ) и твердых растворов, которые при охлаждении кристаллизуются, образуя пропитанную цинком губчатую массу железистого цинка (гартцинка).

В жидкой ванне при ликвации обычно образуется три слоя: жидкий сплав свинца с цинком, содержащий 5–6 % Zn (нижний); слой твердого железистого цинка (средний); жидкий рафинированный цинк (верхний). Кроме того, на поверхность жидкого цинка всплывают оксиды цинка – дроссы.

Ликвацию проводят в отражательных печах с восстановительной атмосферой, чтобы не окислить цинк. Расход топлива составляет около 10 % от массы черного цинка.

Полученный после рафинирования ликвацией цинк содержит 0,8–1,2 % Pb и 0,03–0,04 % Fe. По мере накопления железистый цинк удаляют из печи шумовкой, а свинец с донной части ванны вычерпывают через трубу, вставляемую через свод в ванну печи.

В процессе ликвационной плавки 90 % цинка переходит в частично рафинированный металл, 1,5 % – в цинковистый свинец, 5 % — в железистый цинк, 2 % – в дроссы, 1,5 % – в угар. Цинковистый свинец направляют на свинцовые заводы, где его обычно загружают в рафинировочные котлы на стадии обессеребрения свинца. Дроссы, удаляемые с поверхности ванны, возвращают в шихту дистилляционных печей. Железистый цинк (4–5 % Fe и 94 % Zn) также возвращают на дистилляцию.

Для получения более чистого цинка проводят *химическое рафинирование* цинка от свинца металлическим натрием. Возможна частичная очистка цинка от меди, железа и свинца путем проведения двухстадийной конденсации. Для более полного удаления свинца и некоторых других примесей может быть применена повторная дистилляция цинка или так называемая редистилляция.

С целью получения чистого цинка высоких марок применяют последовательно ликвацию и ректификацию. *Ректификация* позволяет получить цинк чистотой 99,996 %, а также свинец и кадмий в отдельных продуктах. Этот передел сравнительно дорогой и применяют его не часто.

Ректификацией называют непрерывный противоточный процесс разделения двух компонентов, в котором операции дистилляции и конденсации фаз многократно повторяются.



Процессы однократной дистилляции дают хорошие результаты в том случае, если величина разности парциальных давлений паров обоих металлов большая. Однократной дистилляцией можно достаточно хорошо отделить свинцовую фазу от цинка, но цинковая фаза при этом от свинца очищается плохо. Отделить цинк от кадмия еще труднее, так как величина разности их парциальных давлений небольшая.

Ректификация позволяет разделить компоненты с близкими температурами кипения и получить чистые металлы. Температура кипения компонентов чернового цинка следующая, °С: 906 – Zn; 767 – Cd; 1 745 – Pb; 2 543 – Cu; 2 870 – Fe. Ректификацией легко отделить цинк от меди и железа, но разделить цинк, кадмий и свинец – значительно труднее.

При ректификации используют известное явление: содержание низкокипящего компонента в парах кипящей жидкости всегда выше, чем в равновесной с ним жидкой фазе (закон Д.П. Коновалова).

Процесс осуществляют в [ректификационных колоннах](#), которые собирают из 40–50 тарелок. Каждая тарелка ([рис. 3.9](#)) представляет собой плоский сосуд с отверстием в дне, что позволяет парам металлов при нагревании подниматься вверх по колонне, а жидкой фазе переливаться вниз, попадая на нижележащую тарелку.

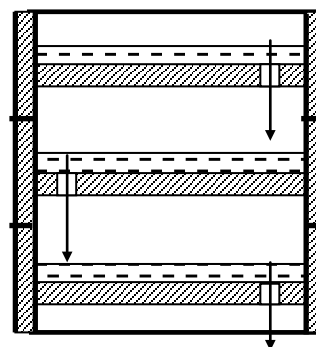


Рис. 3.9. Схематическое изображение тарелки

В верхней, более холодной части колонны пар частично конденсируется, образуя жидкий конденсат, называемый флегмой. Флегма стекает вниз по ректификационным тарелкам, соприкасаясь с поднимающимися вверх парами. Температура жидкости всегда ниже температуры пара, а составы фаз не находятся в равновесии. При каждом соприкосновении с жидкостью пары претерпевают частичную конденсацию, а за счет выделившейся теплоты испаряется соответствующее количество жидкости. В результате этого пары непрерывно обогащаются низкокипящим, а жидкость – высококипящим компонентом.

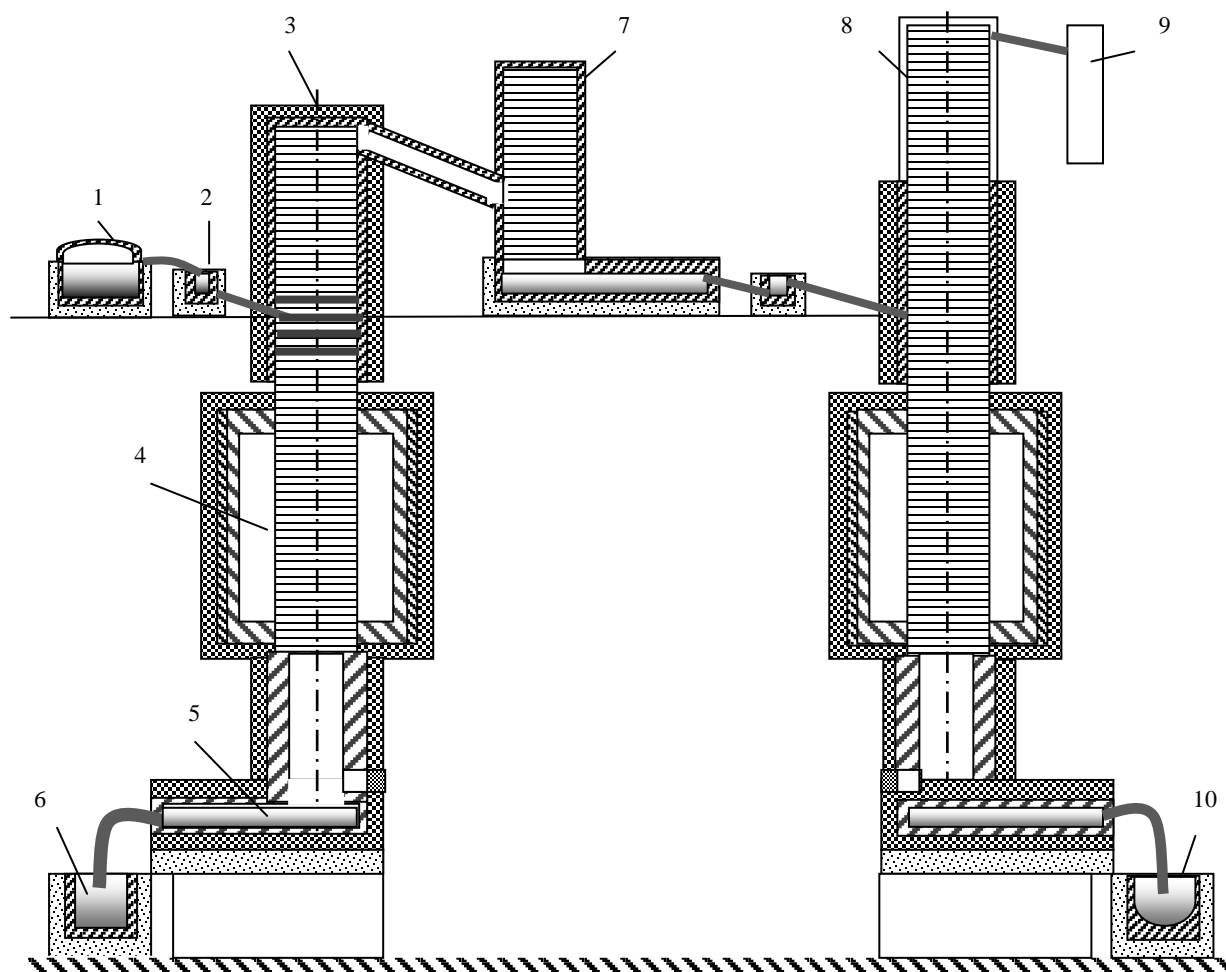


Рис. 3.10. Схема цепи аппаратов ректификационной установки: 1 – печь-миксер; 2 – приемник «свинцовой» колонны; 3 – «свинцовая» ректификационная колонна; 4 – камера горения топлива; 5 – зумпф «свинцовой» колонны; 6 – печь ликвационного рафинирования свинца; 7 – конденсатор «свинцовой» колонны; 8 – «кадмиевая» ректификационная колонна; 9 – конденсатор «кадмиевой» колонны; 10 – печь для разлива рафинированного цинка

Ректификацию цинка проводят в две стадии. На первой стадии цинк и кадмий отделяют от остальных примесей. При этом получают нелетучие примеси в кубовом остатке, а цинккадмиевый сплав – в дистилляте. На второй стадии разделяют цинк и кадмий. Первую стадию осуществляют в колонне, получившей название «свинцовой», вторую – в «кадмиевой». [Схема цепи аппаратов передела ректификации](#) приведена на [рис. 3.10](#).

Чушковой цинк расплавляют в печи, из которой он непрерывным потоком течет в приемник «свинцовой» колонны и далее по трубе поступает в «свинцовую» ректификационную колонну. Колонна состоит из 50 карборундовых тарелок. Около половины тарелок находится в камере горения топлива (испаритель), другая половина тарелок – в необогреваемой части колонны, защищенной теплоизолирующей кирпичной кладкой. Цинк из печи подают в среднюю необогреваемую часть колонны.

В испарителе цинк нагревается и при достижении температуры кипения весь кадмий и около 85 % цинка переходят в пар. Неиспарившиеся 15 %

цинка и флегма (всего примерно 25 % от массы загруженного цинка), содержащие труднокипящие примеси, стекают в зумпф свинцовой колонны, откуда поступают в печь рафинирования. В печи при температуре 430–460 °С расплав подвергают ликвации с выделением цинка, свинца и гартцинка.

Пары цинка и кадмия поднимаются навстречу стекающему цинку. На выходе паров из испарительной части колонны вследствие снижения температуры конденсируются пары труднокипящих металлов, и практически весь свинец переходит в флегму.

Пары цинка, пройдя через верхнюю часть колонны, поступают в конденсатор «свинцовой» колонны, представляющий собой футерованную карборундовым кирпичом камеру. Сконденсированный цинккадмиевый сплав из зумпфа свинцового конденсатора по желобу течет в приемник «кадмиевой» колонны, из которого по трубе поступает в среднюю часть «кадмиевой» колонны.

Рабочий процесс в кадмиевой колонне протекает так же, как и в свинцовой. Флегма и неиспарившаяся часть загруженного сплава стекают в зумпф «кадмиевой» колонны и представляют собой рафинированный цинк, содержащий от 99,995 до 99,998 % Zn, 0,002 % Pb, 0,003 % Cd, по 0,001 % Cu и Fe.

Богатые кадмием пары из колонны направляют в металлический конденсатор. Конденсат дистиллята – цинккадмиевый сплав, содержащий около 40 % Cd. Часть сплава осаждается в виде пыли или губки.

Извлечение цинка в рафинированный металл составляет 93–95 %, в том числе в цинк высшей марки переходит 71 % Zn, в ликвационный – 24 %. В дроссы переходит 2,3 % Zn, в цинковистый свинец – 1,0 %, в цинккадмиевый сплав – 0,8 %, в гартцинк – 0,2 %. Потери составляют 0,7 %.

### 3.5. Переработка промпродуктов цинкового производства

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 промпродукты – раймовка дистилляционных печей, дроссы, пусыера.

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 обожженного 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 SiO<sub>2</sub>; 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.

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 применяют пирометаллургические и гидрометаллургические способы переработки цинковых кеков.

### **3.5.1. 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 Вивье во Франции.

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>; 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.

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

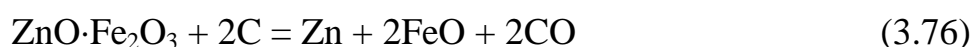
Цинковые кеки агломерируют с добавкой 15–20 % шлаков свинцового производства. Агломерат смешивают с подсушенным шлаком и плавят в закрытой электропечи с добавкой в шихту 2–3 % кокса. При этом 75 % цинка и часть свинца возгоняются и конденсируются в жидкий металл в орошаемом цинком конденсаторе. Около 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 SiO<sub>2</sub>; 30–35 CaO; 7–9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 вращающихся трубчатых печах при температуре газовой фазы 1 000–1 200 °С, верхний предел температуры ограничивается жидкоплавкостью шихты, которую необходимо сохранять в течение всего процесса в твёрдом состоянии. К цинковому кеку добавляют восстановитель, обычно кокс.

Используя высокое равновесное давление паров цинка, свинца и его соединений, низших оксидов и сульфидов редких металлов, при заданной температуре в сильновосстановительной атмосфере отгоняют летучие компоненты, а в газовой фазе происходит их окисление. И при этом получают возгоны, состоящие в основном из оксидов цинка, свинца и редких металлов (кадмия, индия, таллия, германия, теллура). В твердом остатке – клинкере – содержатся медь, благородные металлы и компоненты пустой породы.

Химизм процессов, протекающих при вельцевании цинковых кеков, выражается следующими реакциями:



Первые три реакции протекают в шихте при контакте соединений цинка с углеродом кокса, а реакции (3.77), (3.78) – в газовом пространстве печи над шихтой. Цинковые пары окисляются в газовом пространстве печи по реакции



и уносятся газовым потоком в пылеуловительную систему.

Свинец представлен в кеке в основном в виде сульфата (60–70 %) и немного в виде феррита (10–15 %), силиката (около 10 %), сульфида (5–10 %). При вельцевании сульфид и оксид свинца, обладающие достаточно высоким равновесным давлением паров, возгоняются в газовую фазу.

В первой половине печи происходит интенсивное восстановление сульфата свинца до сульфида по реакции



Часть сульфида свинца возгоняется, а другая часть, не успевая улечься, сплавляется с другими сульфидами (меди и железа), образуя штейн.

Некоторое количество сульфата свинца диссоциирует с образованием оксида:



Между сульфидом, сульфатом и оксидом свинца могут происходить реакции



Металлический свинец возгоняется труднее, чем его сульфид и оксид и пропитывает твёрдые частицы шихты. При большом содержании в кеке свинца прогревание шихты следует вести медленно, чтобы соединения свинца возгонялись, не успев восстановиться до металла. В противном случае свинец стекает к разгрузочному концу вельц-печи, пропитывает клинкер и делает его тестообразным, увеличивая потери с ним свинца и цинка.

Остаточное содержание свинца в клинкере составляет 0,5–0,8 %. В клинкере свинец представлен в форме металла (40 %), сульфида (30 %), алюмината (25 %), оксида и силиката (5 %).

Железо всегда присутствует в цинковых кеках в виде ферритов цинка, свинца, меди, кадмия, а также в форме магнетита и гематита. В процессе вельцевания оно активно восстанавливается из оксидных соединений до металла во второй половине печи, что приводит к возгонке цинка из трудновос-

становимых соединений – сульфида и силиката в результате протекания реакций:



Железо также восстанавливает цинк из оксида:



Поэтому к концу вельцевания в реакционной массе печи снижается содержание цинка в виде сульфида, силиката, оксида. Остаточное содержание цинка в клинкере составляет 0,1–1,0 %. В клинкере цинк находится в виде сульфида (45 %), силиката (20 %), феррита (20 %), оксида (15 %).

Железо при вельцевании кеков способствует повышению извлечения цинка в возгоны. Однако, при 1 180 °С расплавляется эвтектика системы (2FeO·SiO<sub>2</sub>)–FeO, которая служит причиной образования в печи настылей. Кроме того, науглероживание железа приводит к образованию чугуна, мелкие частицы которого свариваются в крупные шары. Поэтому желательно, чтобы в вельц-печи зона температур выше 1 150 °С была как можно короче.

Глинозём, содержащийся в кеках, снижает извлечение в возгоны цинка и свинца вследствие образования трудновосстановимых алюминатов: ZnO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; PbO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Вельцевание кеков в [трубчатой печи](#) (см. [рис. 2.7](#)) осуществляется непрерывно, и печь работает по принципу противотока: кек загружается в верхнюю головку печи, откуда выводится технологические газы. Через нижнюю головку печи подают воздух (иногда обогащенный кислородом) и разгружают клинкер. При разогреве печи и при отрицательном балансе тепла в нижней головке сжигают топливо – мазут или природный газ.

Загружаемые в печь материал должен быть крупностью зерен 5–10 мм. Кокс вводят в шихту в количестве 35–45 % от массы кека в качестве восстановителя, топлива и для выпитывания расплавленных компонентов шихты.

В печи шихта перемешивается при вращении барабана со скоростью около одного оборота в минуту и перемещается от верхней головки печи к нижней. Обычно шихта занимает 15–20 % объема печи.

Отходящие из печи газы охлаждают и очищают от пыли. Грубая пыль, представляющая собой механический унос шихты, количество которой составляет 5–6 % от общего количества пыли, улавливается в циклонах и возвращается в шихту вельцевания. Тонкие возгоны, содержащие 60–70 % цинка, улавливают в рукавных фильтрах. Они являются основным продуктом вельцевания – вельц-оксиды.

В вельц-печах длиной 40 метров шихта проходит через печь 2–3 ч, а в больших печах до 90 метров за 4–5 ч. За это время соединения цинка и свинца восстанавливаются и возгоняются достаточно полно. Извлечение цинка в возгоны при вельцевании достигает 90–93 %, а свинца – 92–94 %.

Удельная производительность вельц-печи изменяется по шихте от 0,3 до 1,2 т/м<sup>3</sup>·сутки.

Вельц-оксиды, получаемые в процессе вельцевания, содержат, %: 55–64 Zn; 15–20 Pb; 1,1–1,3 Cd; 2,5–4,5 Fe; 0,35–0,95 Cu; 0,25–0,35 As; 0,03–0,06 Sb; 0,25–0,35 Cl; 0,03–0,05 F; 0,1–0,2 In; 0,001–0,01 Tl.

Для переработки вельц-оксидов в настоящее время в основном применяют технологию, включающую: двухстадийное выщелачивание (первая стадия – нейтральное выщелачивание вельц-оксидов, вторая – кислотное выщелачивание твёрдого остатка после нейтрального выщелачивания); очистку нейтрального раствора от хлора, затем от мышьяка и сурьмы; выделение кадмия из очищенного раствора цементацией цинковой пылью (раствор сульфата цинка подается на получение цинкового купороса).

Эта технология обеспечивает извлечение в раствор цинка на 90 %, кадмия – на 85 %. При этом получается свинцовый кек с содержанием 30–33 % свинца; 13–15 % цинка; 0,35–0,4 % кадмия.

Вследствие того, что медь и благородные металлы при вельцевании цинковых кеков остаются в клинкере, его необходимо перерабатывать. Переработку клинкера осуществляют на медных заводах.

Обычно клинкер содержит, %: 0,9–6,0 Cu; 0,7–2,0 Zn; 0,5–1,5 Pb; 20–40 Fe; 15–20 C, а также золото, серебро и компоненты пустой породы.

### **3.5.2. 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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – гематит-процесс;
- выщелачивание кека при атмосферном давлении с выделением железа из раствора в виде гетита ( $\text{FeOOH}$ ) – гетит-процесс;
- выщелачивание кека при атмосферном давлении с выделением железа из раствора в виде ярозита ( $\text{MeFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) – 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 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Этот способ применяется в промышленности только на двух предприятиях: японском заводе «Индузима» фирмы «Акита зинк» и на заводе «Dat-telh» 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.

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 – Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Для предупреждения преждевременного гидролиза железа при нейтрализации раствора с целью выделения редких металлов трехвалентное железо восстанавливают необоженным 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 рН 1,5–2,5 и окисления двухвалентного железа кислородом воздуха. Окисленное железо гидролизуеться 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 (500–1 000 кг/м<sup>2</sup>·ч); использование обычного оборудования.

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 цинкжелезосодержащего 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 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 твердую 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:  $\text{MeFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_6$ , где Me – Na, K,  $\text{NH}_4$ .

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:



Для окисления двухвалентного железа используют марганцовую руду ( $\text{MnO}_2$ ) или воздух, обогащенный кислородом. Осаждение железа ведут при температуре 90–95 °С. После окисления железа в раствор вводят поташ ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), соду ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или аммиачную воду ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), 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.

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.

Разведанные подтвержденные запасы цинка в мире составляют более 350 млн т. Месторождения цинка имеются в 70 странах мира. Обеспеченность запасами с учетом роста потребления составляет более 40 лет.

## 4. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА СВИНЦА И ЦИНКА

Защита окружающей среды от вредных выбросов является одной из острейших проблем современности. Загрязнение атмосферы и мирового океана уже сейчас угрожает существованию растительного и животного мира. Неизбежный рост промышленного производства, в частности металлургического, и, следовательно, дальнейшее увеличение выбросов вредных веществ в атмосферу могут привлечь за собой серьезные последствия, которые в настоящее время трудно предвидеть.

Защита атмосферы от загрязнений является международной проблемой, так как выбросы возрастают во всех индустриально развитых странах и рост их приблизительно пропорционален уровню промышленного производства в этих странах.

На долю предприятий черной и цветной металлургии приходится около 20–25 % общих вредных выбросов в атмосферу, а в районах расположения крупных металлургических заводов и комбинатов – более 50 % всего количества загрязнений. В связи с этим в металлургической отрасли проделана значительная работа по увеличению количества газоочистных установок на металлургических предприятиях и улучшению показателей их работы.

Газы, образующиеся при производстве свинца и цинка, в большинстве случаев весьма агрессивны, так как в их состав входят оксиды серы (сернистый и серный ангидрид). Их наличие в газах повышает температуру точки росы до 200 °С и выше, что сильно затрудняет работу некоторых газоочистных аппаратов.

Особенное внимание при работе на серосодержащих газах уделяется соблюдению герметичности газоотводящего тракта. Подсос воздуха в тракт может вызвать снижение температуры отходящего газа ниже точки росы с последующей конденсацией паров, вызывающей интенсивную коррозию металла в электрофильтрах и значительное снижение срока службы ткани в рукавных фильтрах.

Температура очищаемых газов может значительно колебаться в связи с тем, что пылеулавители в ряде случаев входят в технологическую схему, а не устанавливаются в конце газоотводящего тракта.

Повышенные температуры газа и высокая температура точки росы обуславливают необходимость применения высокотемпературных пылеулавителей – нестандартных циклонов с водяным охлаждением, высокотемпературных электрофильтров (типа УГТ, ЭГТ), тканевых фильтров с рукавами из особотермостойких тканей. Наличие сернистых соединений в газах ограничивает применение мокрых способов очистки из-за интенсивной коррозии элементов газоотводящего тракта и требует специального коррозионно-

стойкого их исполнения. В случае выбросов газов в атмосферу высокая температура точки росы не позволяет осуществлять глубокое охлаждение этих газов, что связано с большими потерями тепла в окружающую среду.

В ряде пирометаллургических процессов производства свинца и цинка вынос пыли из шихты и переход металлов в пыль может достигать очень высоких значений. Особенно интенсивно пыль образуется при обжиге цинковых концентратов в печах «кипящего слоя», при автогенной плавке свинцовых концентратов во взвешенном состоянии, в шлаковозгоночных печах и при вельцевании. Например, вынос пыли из печи КС составляет 35–40 %, а переход металлов в пыль при вельцевании – 92 % цинка, 85 % свинца, 97 % кадмия и 75 % индия.

Во многих случаях пыль и некоторые газообразные компоненты, содержащиеся в отходящих газах, высокотоксичны. К таким относятся пыли свинца, цинка, сурьмы и некоторых других металлов. Поэтому, например, на свинцовых заводах за основными газоочистными аппаратами устанавливают аппараты доочистки, чаще всего рукавные фильтры типа РФСП, обеспечивающие выходную запыленность в пределах 2–4 мг/м<sup>3</sup>.

Во многих случаях пыли высокодисперсны, а запыленность газовых потоков значительна, например, в автогенных процессах она достигает 300–400 г/м<sup>3</sup>.

Пыли в металлургии свинца и цинка содержат цветные и редкие металлы, вследствие чего в большинстве случаев имеют высокую стоимость. Их улавливание способствует рентабельности и быстрой самоокупаемости сооружаемых газоочистных установок.

Помимо пылей, широко используют и находящиеся в газах сернистые соединения, направляя их в сернокислотные цеха и заводы для производства серной кислоты, которая оказывается значительно дешевле, чем при получение ее из пирита или элементарной серы. При концентрации SO<sub>2</sub> в газах ниже 3,5 % производство ее становится нерентабельным, и такой газ приходится или смешивать с высококонцентрированными сернистыми газами, или после предварительной очистки выбрасывать в атмосферу. В последнее время степень использования серы значительно повышается в результате применения новых технологических процессов получения металлов (КИВЦЭТ, КФП, ПЖВ и др.).

#### 4.1. Газоочистные установки в металлургии свинца и цинка

На свинцовых и цинковых предприятиях в процессах обжига концентратов, агломерации, плавки сульфидного и окисленного сырья, шлаковозгонки, вельцевания, рафинирования выделяются значительные количества газов, содержащих твердые частицы (пыль, возгоны) и газообразные продукты (СО, СО<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> и др.).

Газы либо направляют на производство серной кислоты, либо выбрасывают в атмосферу. В любом случае их предварительно очищают от твер-

дых взвесей (путем пылеулавливания), а перед выбросом в атмосферу подвергают и химической очистке.

Пылеулавливание – один из основных процессов переработки полиметаллического сырья, особенно при осуществлении вельцевания и шлаковозгонки, в ходе которых ценные компоненты переводят (возгоняют) в газовую фазу. Пылеулавливание обеспечивает комплексное и полное использование всех ценных компонентов перерабатываемого сырья.

Пыль представляет собой ценное полиметаллическое сырье, содержащее многие редкие металлы. Основную часть пылей составляют летучие соединения свинца и цинка (табл. 4.1). В пылях концентрируются также кадмий, индий, селен, теллур и др.

Таблица 4.1

Состав пылей и возгонов свинцово-цинкового производства, %

Металл, элемент	Пыли				Шлаковозгоны	Вельцо-оксиды
	агломерационные	шахтных печей	конвертерные	обжиговых печей КС		
Zn	3–9	12–20	9,5–12,4	40–45	53–61	60–70
Pb	50–60	55–65	44–56	1,4	9–19	5–15
Cu	0,4–0,8	–	1,2–1,6	1–2	0,3–0,4	0,2–0,4
Cd	1–3	1–3	0,2–0,6	0,3–0,7	0,005	0,5–1
S <sub>общ</sub>	5–12	6–8	3,5	10–15	1,8–4,4	–
As	0,5	0,4	7,5–15,2	–	0,3–0,9	–
Sb	–	0,1–0,2	–	–	0,06–0,23	–
Se	1,3	–	0,4–0,7	–	0,06	–
Fe	–	–	0,1	–	0,01	–
Cl	–	0,4–0,8	–	–	0,11–0,25	–
F	–	–	–	–	0,05–0,07	–

Твердые взвеси (пыль), содержащиеся в технологических и вентиляционных газах, по способу образования и их физико-химической характеристике разделяют на две основные группы: механическую пыль и возгоны. *Механическая пыль* образуется в металлургическом агрегате в результате механического истирания и термического разрушения компонентов шихты, мелкая фракция которых уносится движущимися газами. Механическая пыль появляется в вентиляционном воздухе от переделов шихтоподготовки (дробление, грохочение, сушка, перемешивание компонентов шихты) и от работы пневмотранспорта.

*Возгонами* называют пары отдельных компонентов шихты или продуктов химических реакций, которым подвергают компоненты шихты в данном металлургическом агрегате. В отходящих газах, направляемых на очистку,

в результате их охлаждения, а также протекания в газовой фазе химических реакций (например, окисления паров цинка при фьюминговании и вельцевании) пары конденсируются. Поэтому пыль, образовавшуюся в результате испарения и последующей конденсации свинца, кадмия, цинка и других цветных металлов и их соединений (оксидов, сульфидов), также называют возгонами.

Размер частиц механической пыли изменяется от нескольких микрометров до десятков и сотен микрометров, возгоны – высокодисперсные взвеси и часто имеют размер частиц порядка десятых долей микрометра.

Сравнительно крупные частицы механической пыли можно выделить из газового потока довольно простыми пылеулавливающими устройствами, улавливание возгонов требует применения более сложной аппаратуры для тонкой очистки запыленных газов.

Пыли различных металлургических процессов содержат и механическую пыль, и возгоны в различном соотношении, что в значительной степени определяет их свойства и способ очистки от них газов.

На выбор способа пылеулавливания влияют температура и запыленность газов, которые зависят от типа металлургического агрегата ([табл. 4.2](#)).

Таблица 4.2

Параметры газов свинцово-цинкового производства  
на выходе из металлургического агрегата

Металлургические агрегаты	Температура, °С	Запыленность, г/м <sup>3</sup>	Содержание SO <sub>2</sub> , % (объем.)
Агломерационная машина с прососом	130–180	1,5–2,5	0,5–1,5
Агломерационная машина с дутьем:			
богатые газы	200–250	12,5	5–6
бедные газы	470–520	11,8	1,5–2
Шахтная печь	200–300	8–17	0,05–0,2
Шлаковозгонка	1200–1300	100–150	0,05
Обжиговая печь КС	850–900	60–130	13–14
Вельц-печь	500–700	100–110	0,1

#### 4.1.1. Очистка газов свинцового производства

Токсичность свинцовой пыли предопределяет особую важность очистки отходящих газов при производстве свинца. Основными источниками пылевыделения в свинцовом производстве являются агломерационные машины, шахтные печи, КИВЦЭТ-установки, печи рафинирования свинца и шлаковозгоночные установки.

В настоящее время в свинцовом производстве в основном используют агломерационные машины с дутьем. От них отходят газы двух видов: богатые и бедные ([табл. 4.2](#)). Богатые газы с содержанием SO<sub>2</sub> в количестве



5–6 % пригодны для производства серной кислоты, бедные газы (1,5–2,0 %  $\text{SO}_2$ ) использовать для этой цели нерентабельно. Во всех случаях газы содержат пыль, для улавливания которой применяют ступенчатые схемы очистки. На первой ступени для отделения крупной пыли обычно используют циклоны. После циклонов остаточное содержание пыли снижается с 11–12 до  $2 \text{ г/м}^3$  (для бедных) и до  $6 \text{ г/м}^3$  (для богатых).

Пыль агломерационных машин преимущественно мелкая, возгоночно-го происхождения (до 1 мкм). На практике обычно применяют два способа очистки от мелкой пыли: в электрофильтрах и рукавных фильтрах. Мокрые способы очистки нежелательны из-за возможности интенсивной коррозии аппаратуры, связанной с образованием серной кислоты.

На [рис. 4.1](#) показаны схемы очистки от пыли бедных и богатых газов агломерационных машин с дутьем.

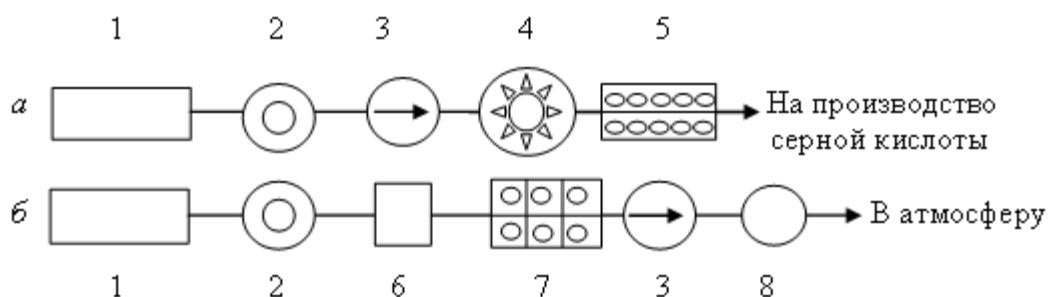


Рис. 4.1. Схема очистки от пыли газов агломерационных машин с дутьем (*а* – богатые газы; *б* – бедные газы): 1 – агломерационная машина; 2 – циклон; 3 – вентилятор; 4 – скруббер; 5 – сухой электрофильтр; 6 – подсос воздуха; 7 – смеситель газов; 8 – рукавный фильтр; 9 – дымовая труба

Богатые газы, идущие в сернокислотный цех, после циклона очищают в электрофильтрах с предварительной подготовкой в скруббере. Охлаждение и увлажнение газов перед электрофильтром в скрубберах необходимо из-за высокого электрического сопротивления пыли. После электрофильтра запыленность газов составляет  $0,0127 \text{ г/м}^3$ .

Бедные газы отправляют в циклон, после очистки в котором их используют в качестве дутья, направляемого в головную часть машины. Избыток газов из циклона направляют через смеситель в рукавный фильтр. Концентрация пыли в газах после рукавных фильтров составляет  $0,037 \text{ г/м}^3$ .

Газы шахтных печей (см. [табл. 4.2](#)) имеют температуру 200–300 °С и химический состав, %: 15 –  $\text{CO}_2$ ; 16 –  $\text{CO}$ ; 1 –  $\text{O}_2$ ; 0,05–0,1 –  $\text{SO}_2$ . Запыленность газов –  $8\text{--}17 \text{ г/м}^3$ . Состав пыли шахтных печей приведен в [табл. 4.1](#).

Высокая дисперсность пыли и значительная запыленность газов обуславливают применение ступенчатой очистки и установки в качестве аппаратов тонкой очистки пылеулавливателей наиболее совершенного типа. Низкое содержание в газах шахтных печей сернистого ангидрида делает возможным применение наряду с сухими мокрых газоочистных аппаратов ([рис. 4.2](#)).

## 4.1. Газоочистные установки в металлургии свинца и цинка

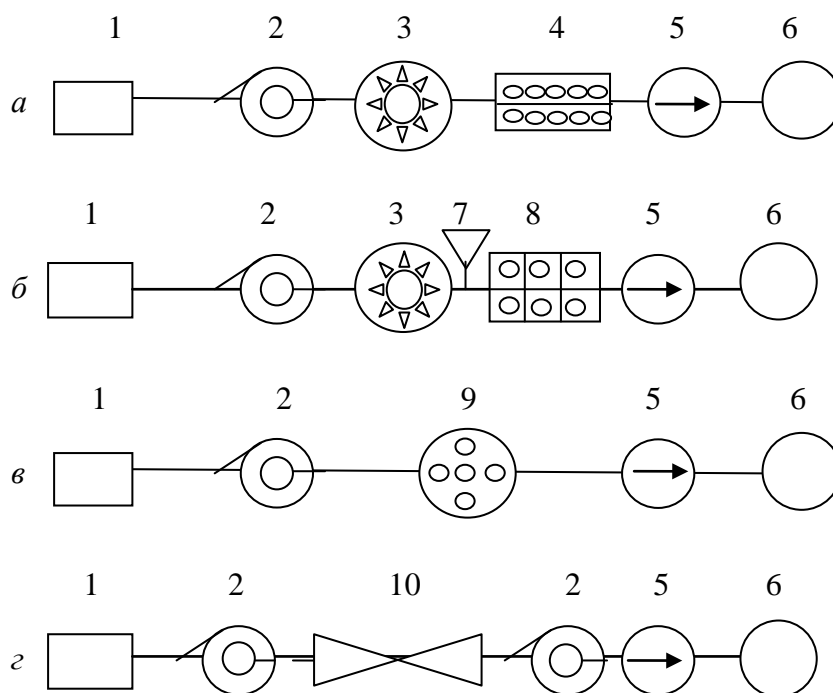


Рис. 4.2. Схемы, применяемые для обеспыливания газов шахтных печей выплавки чернового свинца с использованием для тонкой очистки: сухих электрофильтров (*а*); рукавных фильтров (*б*); мокрых электрофильтров (*в*); скрубберов Вентури (*г*): 1 – шахтная печь; 2 – циклон; 3 – полый скруббер; 4 – электрофильтр; 5 – вентилятор; 6 – дымовая рубка; 7 – подсос воздуха; 8 – рукавный фильтр; 9 – мокрый электрофильтр; 10 – труба Вентури

Наиболее распространенной схемой обеспыливания газов на свинцовых заводах является схема с использованием для тонкой очистки рукавных фильтров (рис. 4.2, *б*), при использовании которой остаточная запыленность газа не превышает  $0,02\text{--}0,04\text{ г/м}^3$ . Все большее применение стала находить схема с использованием скрубберов Вентури (рис. 4.2, *г*) из-за низких капитальных затрат, компактности установки, простоты эксплуатации. Однако запыленность уходящих газов при этом несколько выше –  $0,1\text{--}0,2\text{ г/м}^3$ .

Температура отходящих газов из шлаковозгоночных печей достигает  $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ . Эти газы содержат  $6\%$   $\text{CO}_2$  и  $15\%$   $\text{CO}$  и характеризуются высокой запыленностью ( $100\text{--}150\text{ г/м}^3$ ) при среднем диаметре частиц пыли  $1,5\text{ мкм}$ . Состав пылей шлаковозгоночных печей приведен в табл. 4.1.

В связи с высокой температурой газов газоотводящий тракт включает котел-утилизатор, устанавливаемый непосредственно за печью (рис. 4.3), в котором газы охлаждаются до температуры  $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ . Одновременно в котле-утилизаторе оседает и значительное количество пыли, концентрация которой на выходе из печи не превышает  $20\text{--}40\text{ г/м}^3$ .

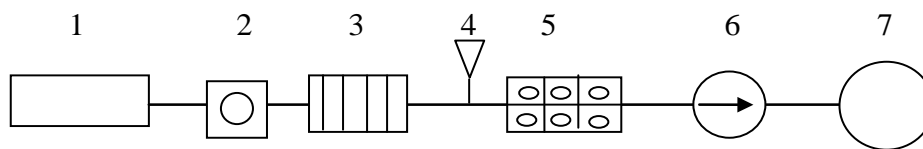


Рис. 4.3. Схема очистки газов шлаковозгоночной установки: 1 – печь; 2 – котел-утилизатор; 3 – поверхностный холодильник; 4 – подсос воздуха; 5 – рукавный фильтр; 6 – дымосос; 7 – дымовая труба

Тонкую очистку газов шлаковозгоночных печей проводят в рукавных фильтрах, поэтому после котла-утилизатора устанавливают поверхностный холодильник (кулер), в котором газ дополнительно охлаждается до температуры, которую выдерживает фильтровальная ткань. Регулирование температуры перед входом в рукавный фильтр осуществляется подсосом воздуха. На выходе из рукавного фильтра газы содержат  $0,02\text{--}0,04\text{ г/м}^3$  пыли.

#### 4.1.2. Очистка газов цинкового производства

На цинковом производстве основные виды технологических газов, очищаемых от пыли, это газы обжиговых печей кипящего слоя и газы трубчатых печей (вельц-печей). Кроме того, газы обжиговых печей, используемые для производства серной кислоты, очищаются дополнительно от тумана серной кислоты, мышьяка и селена.

Выход газов трубчатой печи (вельц-возгонов) при пирометаллургической переработке цинковых кеков составляет  $5\text{--}10\text{ тыс. м}^3/\text{ч}$ . В газах содержится  $15\text{--}21\%$   $\text{CO}_2$  и не более  $0,1\%$  сернистых газов. Температура газов на выходе из печи –  $500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$  (см. [табл. 4.1](#), [табл. 4.2](#)). Средний диаметр частиц пыли  $1,5\text{ мкм}$ . Вельц-возгоны содержат до  $70\%$  цинка. Запыленность газов –  $100\text{--}110\text{ г/м}^3$ .

Обычно применяемая схема для очистки газов трубчатых печей ([рис. 4.4](#)) включает осадительную камеру, а для тонкой очистки – рукавные фильтры. Перед рукавным фильтром газы охлаждают в поверхностных холодильниках (кулерах) до температуры  $100\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$  в зависимости от вида применяемой ткани. После рукавных фильтров содержание пыли в газах составляет  $0,04\text{--}0,1\text{ г/м}^3$ .

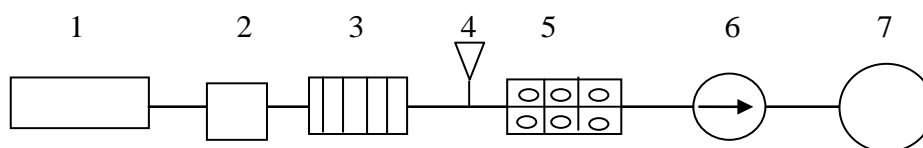


Рис. 4.4. Схема очистки от пыли газов вращающихся трубчатых печей (вельц-печей): 1 – печь; 2 – осадительная камера; 3 – поверхностный холодильник; 4 – подсос воздуха; 5 – рукавный фильтр; 6 – дымосос; 7 – дымовая труба

При гидрометаллургической переработке уловленной пыли целесообразно применять мокрые методы очистки. Опыт применения скрубберов Вентури и мокрых электрофильтров показал возможность и эффективность использования того и другого методов для очистки газов трубчатых печей. Однако широкого распространения эти методы пока не получили.

Газы печей КС характеризуются высокой температурой (850–900 °С), большой запыленностью (60–130 г/м<sup>3</sup>) и содержанием до 14 % SO<sub>2</sub>. Количество отходящих газов от одной печи составляет до 20 000 м<sup>3</sup>/ч; вынос пыли достигает 40 %. Пыль обжиговых печей мелкодисперсна (до 3 мкм). Химический состав пыли приведен в [табл. 4.1](#).

Наиболее распространенной схемой очистки газов печей КС является схема, включающая предварительное охлаждение их в стояках до 400–450 °С с грубой очисткой в циклонах и последующей тонкой очисткой в электрофильтрах ([рис. 4.5, а](#)).

На выходе газов из печи рекомендуется устанавливать пылевую камеру для выпадения наиболее крупных частиц пыли и снижения запыленности газов, поступающих в стояк.

Из циклонов чаще всего применяют конструкцию СИОТ. На каждую печь обычно устанавливают по два циклона или по четыре (по два последовательно), из которых два первых по ходу газов имеют больший диаметр, а последующие два – меньший. После циклонов запыленность газов составляет 3–6 г/м<sup>3</sup>. Они подаются эксгаустерами в сухие электрофильтры.

Так как газы обжиговых печей содержат много серного ангидрида и много сульфатов в пыли температура в электрофильтре не должна быть ниже 220–240 °С во избежания конденсации паров серной кислоты и коррозии металлических элементов.

При скорости движения газов в активной зоне электрофильтра 0,5–0,6 м/с остаточное содержание пыли в газах составляет 0,1 г/м<sup>3</sup>.

Все большее распространение стали получать схемы очистки газов обжиговых печей от пыли с заменой пылевой камеры, стояков и одной ступени циклонов котлом-утилизатором туннельного типа ([рис. 4.5, б](#)). Это дает возможность помимо охлаждения газов полезно использовать тепло для выработки пара и осаждают в туннельном котле-утилизаторе до 70–80 % поступающей в него пыли, что резко упрощает процессы грубой очистки газа.

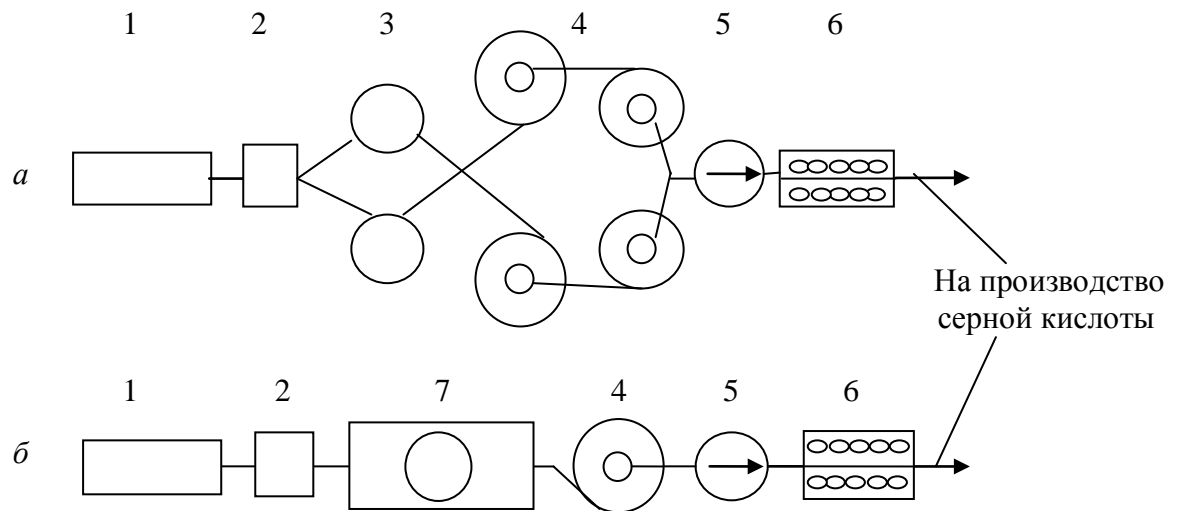


Рис. 4.5. Схема обеспыливания отходящих газов обжиговых печей кипящего слоя цинкового производства (а – с охлаждаемыми стояками, б – с котлом-утилизатором): 1 – печь; 2 – пылевая камера; 3 – охлаждаемый стояк; 4 – группа циклонов; 5 – вентилятор; 6 – сухой электрофильтр; 7 – туннельный котел-утилизатор

Перед поступлением газов на производство серной кислоты их подвергают дополнительной очистке от пыли, от соединений мышьяка ( $As_2O_3$ ) и селена ( $SeO_2$ ), вредно действующих на ванадиевые катализаторы, и от тумана серной кислоты.

Из сухих электрофильтров обжигового цеха газы поступают в первую промывную башню (рис. 4.6), представляющую собой полый свинцовый цилиндр, футерованный кислотоупорным кирпичом или угольно-графитовыми блоками. Промывку газа в башне осуществляют серной кислотой крепостью 30–40 %. В процессе промывки газ охлаждается с 250–300 °С до 50–70 °С. При этом частично улавливается пыль и конденсируются оксиды мышьяка и селена.

Для окончательной промывки газов их направляют во вторую промывную колонну, которая отличается от первой наличием в ней насадки из керамических колец. В этой башне газ орошают серной кислотой крепостью 15–20 % и охлаждают до 35–40 °С. Во второй башне практически полностью заканчиваются очистка газов от пыли, конденсация паров оксида мышьяка и селена. После второй промывной башни газы направляют на двухступенчатую очистку в мокрых свинцовых электрофильтрах, чаще всего типа ШМК с осадительными электродами в виде шестигранных сот, размещенных в стальном футерованном корпусе.

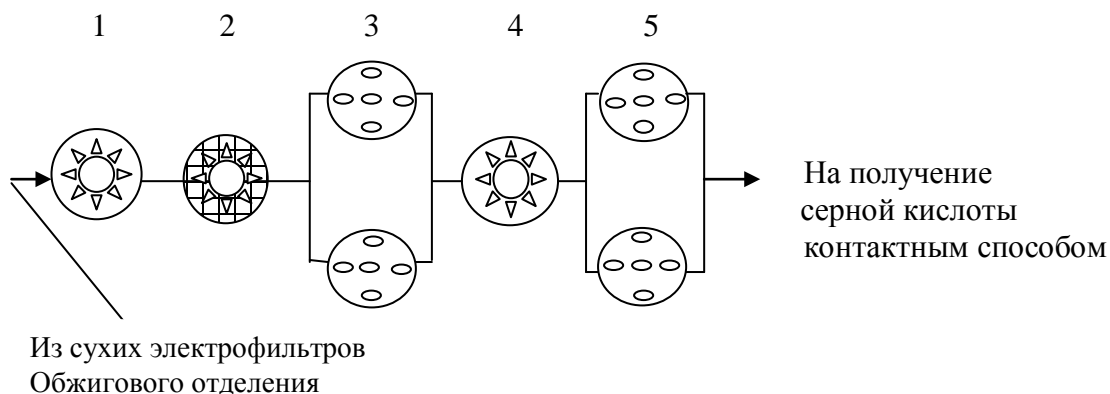


Рис. 4.6. Схема дополнительной очистки газов, идущих на производство серной кислоты: 1 – полевая промывная башня; 2 – промывная башня с керамической насадкой; 3 – мокрый электрофильтр первой ступени; 4 – увлажнительная башня; 5 – мокрый электрофильтр второй ступени

В электрофильтрах первой ступени улавливают основную массу крупных капель сконденсировавшихся соединений мышьяка и селена, а также тумана серной кислоты.

Перед второй ступенью газы увлажняют в специальных увлажнительных башнях 1 %-м раствором серной кислоты. На частицах и каплях, не уловленных в электрофильтрах первой ступени, при этом конденсируются пары воды, в результате чего капли укрупняются и частицы коагулируются.

После второй ступени очистки в мокрых электрофильтрах газы практически не содержат пыли и соединений мышьяка и селена. Содержание в них тумана серной кислоты не должно превышать  $0,005 \text{ г/м}^3$ .

Такая схема универсальна и применяется практически везде, где газы направляют в сернокислотный цех для получения серной кислоты контактным способом.

## 4.2. Очистка сточных вод

Загрязненность сточных вод предприятий цветной металлургии зависит главным образом от состава перерабатываемого сырья и применяемых технологических реагентов, а также от качества очистки (обезвреживания) сточных вод.

Сточные воды свинцового и цинкового производства могут содержать:

- грубодисперсные примеси в виде взвеси твердых частиц;
- кислоты, применяемые в технологическом процессе в основном в качестве растворителей;
- соли, содержащие ионы железа, меди, никеля, свинца, цинка, кобальта, кадмия, мышьяка, сурьмы, а часто и ртути, которые попадают в сточные воды в результате растворения их соединений при выщелачивании;

– различные реагенты, находящие широкое применение в отдельных гидрометаллургических производствах.

Предельно допустимые концентрации некоторых вредных веществ в сточной воде характеризуется следующими данными, мг/л: 1,0 Zn; 0,01 Cd; 0,05 Co; 0,05 As; 0,01 Sb; 0,1 Pb; 0,001 Se; 0,5 Fe<sup>3+</sup>; 100 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 350 Cl; 20 Na.

Наилучшим вариантом предотвращения вредного влияния сточных вод на окружающую среду следует считать организацию частичного или полного водооборота и повторное использование сточных вод в производственном цикле. При введении водооборота хранилища сточных вод должны использоваться в качестве очистных сооружений. В случае сброса сточных вод в водоемы их очистка должна обеспечивать содержание каждой из загрязняющих примесей ниже предельно допустимых концентраций вредных веществ в воде водоемов санитарно-бытового использования.

Выбор той или иной схемы очистки сточных вод зависит от многих факторов. Важнейшими из них являются: объем образующихся сточных вод, вид и концентрация загрязняющих веществ, физико-химические свойства примесей или их химических соединений, которые могут быть положены в основу метода очистки. При выборе схемы очистки должны учитываться возможности использования таких эффективных мероприятий, которые приводят к сокращению объема сбрасываемых вод, экономии технологической воды, устранению переливов и аварийных сбросов и так далее.

В основе наиболее часто применяемых методов очистки сточных вод на предприятиях цветной металлургии лежат следующие процессы:

- 1) механическое отстаивание грубодисперсной взвеси, иногда с добавлением коагулянтов и флокулянтов;
- 2) осаждение примесей в виде труднорастворимых солей;
- 3) окисление примесей до безвредных соединений.

Возможны два варианта организации схем очистки сточных вод: последовательным выделением отдельных примесей с помощью соответствующих наиболее эффективных реагентов и комплексным выделением сразу большинства или всех загрязнений. Первый вариант обеспечивает более глубокую очистку сточных вод, но приводит к применению сложных многоступенчатых схем. Второй вариант более прост и дешев в технологическом отношении, но для каких-то отдельных примесей он может оказаться далеко не лучшим.

Наиболее доступными, дешевыми и распространенными реагентами при очистке сточных вод являются известь, используемая в качестве коагулянта, осадителя и химического реагента, а также хлорная известь, гипохлориты кальция и натрия, жидкий хлор, являющиеся хорошими окислителями. Кроме того, возможно применение таких методов очистки, как озонирование, ионный обмен, адсорбция, электрохимия и др.

Простое отстаивание сточных вод является наиболее дешевым методом выделения из них механических примесей в виде взвеси твердых частиц. Однако оно эффективно лишь при осветлении воды до требуемых кондиций при продолжительности не более 8 ч. Необходимая степень осветления воды при

отстаивании зависит от дальнейшего ее использования или требований того водоема, в который сбрасываются воды.

При медленном отстаивании грубодисперсных примесей обычно применяют их коагулирование. Коагулянтами могут служить гашеная известь, сульфаты и хлориды железа, сульфат алюминия или их смеси. Для ускорения отстаивания часто применяют полиакриламид, который способствует объединению отдельных хлопьев в более крупные агрегаты, которые осаждаются с большей скоростью.

Очистка сточных вод от кислот (чаще всего серной и соляной) и щелочей заключается в их нейтрализации. Нейтрализации подвергают сточные воды с рН менее 6,5 и более 8,5. Применяют следующие способы нейтрализации:

- взаимная нейтрализация кислых и щелочных сточных вод;
- нейтрализации реагентами (растворы кислот, негашеная и гашенная известь, кальцинированная и каустическая сода, аммиак);
- фильтрование через нейтрализующие материалы (известь, известняк, доломит, магнезит, мел).

Наиболее дешевым реагентом для нейтрализации кислот, например в цинковом производстве, является гашеная известь. При нейтрализации известью серной кислоты в осадок выпадает малорастворимый сульфат кальция – гипс.

Методы очистки сточных вод от катионов металлов основаны на образовании и осаждении труднорастворимых соединений (гидроксидов или основных карбонатов) или цементных осадков. Сточные воды предприятий по производству тяжелых цветных металлов чаще всего очищают от меди, никеля и свинца.

Наиболее простым способом очистки кислых медьсодержащих сточных вод от меди является метод ее цементации железным скрапом. Однако в этом случае вода загрязняется ионом железа. Поэтому цементация железом применима только для предварительной очистки достаточно концентрированных по меди сточных вод с целью ее извлечения. Оставшуюся медь выделяют гидролизом при последующей нейтрализации сточных вод. Применим также способ осаждения меди в форме основного карбоната с помощью извести и других углекислых реагентов. Основной карбонат меди практически нерастворим в воде. Очистку сточных вод от меди при малом ее содержании весьма эффективно можно осуществлять с помощью ионообменных смол пропусканием (фильтрованием) воды через слой катионита.

Медь, выделенную из сточных вод любым способом, необходимо возвращать в металлургическое производство.

Очистку сточных вод от никеля и свинца производят реагентным способом с переводом их в осадок в форме основного или обычного карбонатов.

Наиболее эффективным способом очистки от никеля, как и от меди, является обработка сточных вод растворами, содержащими  $\text{CaCO}_3$ . Помимо реагентного метода, очистку сточных вод от никеля можно проводить электрохимическим и ионообменным способами. При очистке сточных вод от



свинца наиболее дешевым способом является метод его осаждения в форме карбонатов.

Для очистки сточных вод большинства предприятий цветной металлургии применимы почти стандартные схемы обработки известью и «активным» хлором. Такие схемы во многих случаях обеспечивают достаточную очистку сразу от большинства примесей, однако они не гарантируют глубокой очистки сточных вод от всех загрязнений, т.е. не обеспечивают должной чистоты природных водных объектов.

Единственно правильным направлением в рациональном использовании водных ресурсов и предотвращении их от загрязнения следует считать организацию замкнутых схем водопотребления с переводом предприятий на бессточный режим работы.

Отработанные технологические воды в этом случае не сбрасывают в поверхностные или подземные водоемы, а подвергают очистке только от тех примесей, которые могут отрицательно влиять на технологию или обслуживающий персонал. Достигнутая этими целями степень очистки позволяет использовать очищенные стоки в водообороте.

Выбор схемы водооборота зависит от масштабов производства, потребности в воде отдельных переделов и предприятия в целом, особенностей технологии и вида применяемого оборудования.

Значение организации оборотного водоснабжения для современного производства исключительно велико, т.к. оно является единственно правильным направлением, обеспечивающим нормальную работу предприятия с соблюдением всех экологических норм, предусматривающих надежную охрану окружающей среды.

В существующем производстве имеют заметные резервы улучшения экологической безопасности за счет повышения культуры производства, экономического стимулирования комплексности использования сырья, более строгих санкций по фактам неорганизованных сбросов отходов производства.

## 5. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Цветные металлы по физико-химическим свойствам классифицируют условно на 5 групп – основные тяжелые металлы, малые тяжелые металлы, благородные, редкие и легкие металлы.

Медь и никель относятся к группе основных тяжелых металлов.

В рудных месторождениях металлы присутствуют в виде комплексного сырья.

Мировое производство первичной меди в 1900 г. (рис. 5.1) составляло всего 495 тыс. т, а в 1997 г. – 1 1526 тыс. т. В период с 1900 по 1960 гг. производство меди в мире росло на 3,2 % ежегодно, с 1960 по 1970 гг. – 3,4 % в год, в 1970-х гг. – на 2,6 %, в 1980-х гг. – на 2,2 % и в 1990-х гг. – на 3,1 % в год.

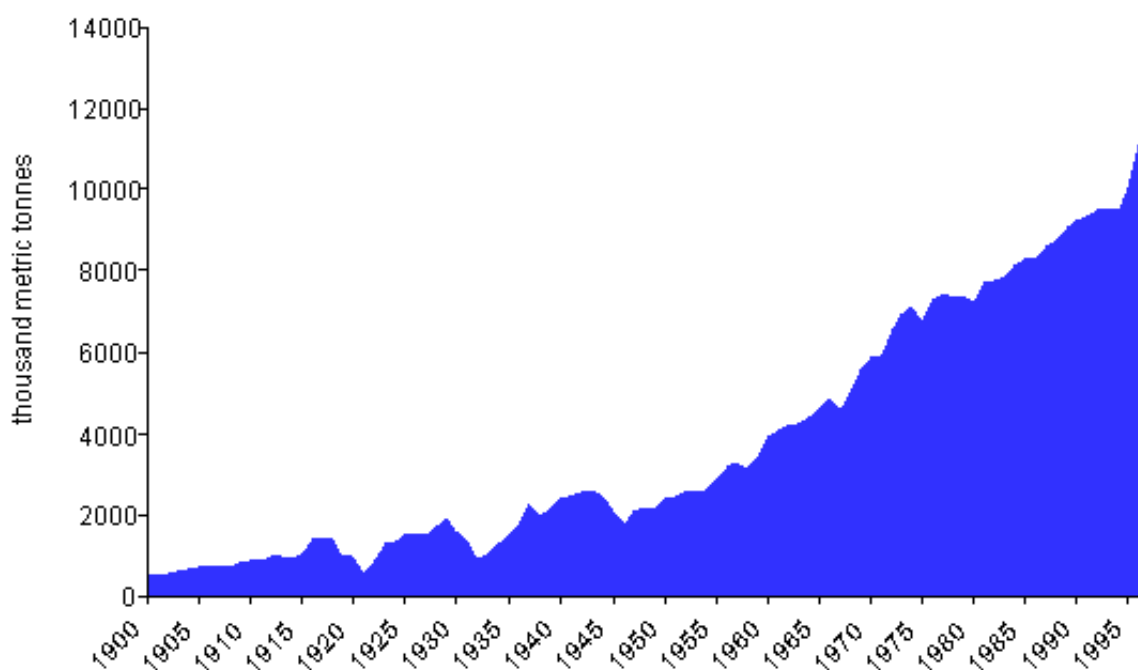


Рис. 5.1. Производство первичной меди в мире

Исследовательская компания International Nickel Study Group (INSG) оценила объем производства никеля в мире в 2006 г. в 1,36 млн т. Согласно данным компании, в 2005 г. мировое производство никеля выросло на 2,4 %, до 1,29 млн т. Крупнейшим производителем никеля в мире является ГМК «Норильский никель». На долю этой российской компании приходится около 20 % мирового производства данного металла. В 2006 г. компания увеличила производство никеля до 248,0 тыс. т. Далее по объему производства следуют канадская компания – Inco Ltd. и англо-австралийская ВНР Billiton,

объем производства у которых – 240,0 тыс. т/год и 136,5 тыс. т/год соответственно.

На рынке никеля принято различать первичных и конечных потребителей. Первичные потребители – это те отрасли, в которых потребляется непосредственно никель. Конечные потребители – это отрасли, в которых производят конечные никельсодержащие товары. Главными первичными потребителями никеля являются производители нержавеющей стали. На их долю приходится почти 70 % всего потребления в мире. Никель используется также в производстве специальных сталей и сплавов, в гальванотехнике (никелирование), катализаторах, батареях и т.д.

Основные конечные потребители никеля – транспорт, машиностроение, строительство, химическая промышленность, производство посуды и прочих изделий быта.

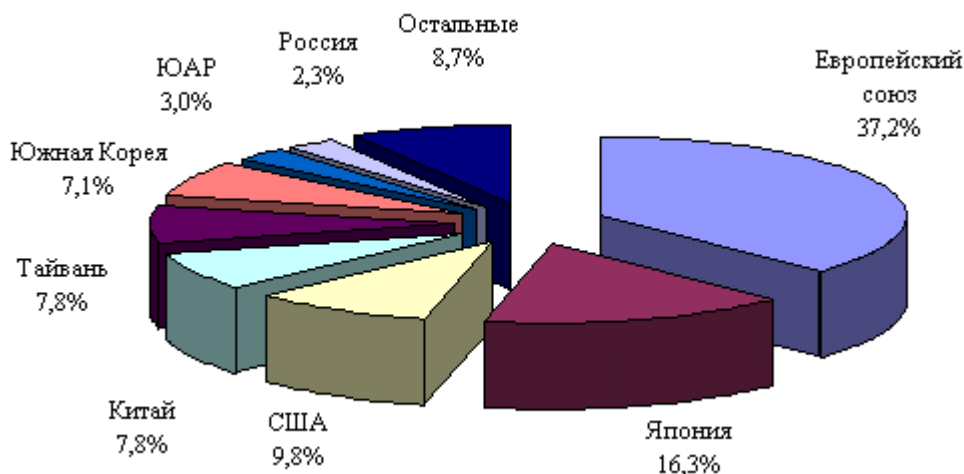


Рис. 5.2. Ведущие страны-потребители никеля

Основные страны-потребители никеля – Европейский союз, Япония, США, Китай, Тайвань, Южная Корея ([рис. 5.2](#)). Спрос на никель постоянно повышается.

### 5.1. Классификация рудного сырья

Рудами считают горные породы, которые при современном уровне техники выгодно перерабатывать для получения металлов. Главным для такой оценки служит содержание в породах ценных составляющих, стоимость добычи, перевозки и переработки. Чтобы избежать лишних затрат на топливо, энергию, вспомогательные материалы и рабочую силу, часть пустой породы из руд предварительно удаляют сравнительно дешевыми обогатительными способами, не требующими изменения химического состава или агрегатного состояния материала. Это значительно расширяет ресурсы минерального сырья.

### 5.1.1. Сырье для получения меди

Сырьем для получения меди служат руды, продукты их обогащения – концентраты, а также амортизационный лом и отходы (вторичное сырье), на долю которого в настоящее время приходится около 40 % общего объема производства меди.

Медные руды всегда полиметаллические. Ценными спутниками меди являются около 30 элементов. Важнейшие из них – цинк, свинец, никель, кобальт, золото, серебро, металлы платиновой группы, сера, селен, теллур, кадмий, германий, рений, индий, таллий, молибден, железо.

Если медные руды содержат соизмеримые количества других металлов-спутников, их, соответственно, называют медно-никелевыми, медно-цинковыми и т.д.

В медном производстве используют все типы руд – сульфидные, окисленные, смешанные. Наибольшие запасы меди сосредоточены в сульфидных вкрапленных рудах, поэтому они являются основным сырьем, из них выплавляют 85–90 % всей первичной меди.

Содержание меди в земной коре (кларк меди) составляет 0,01 %. В промышленную переработку вовлекают руды, содержащие более 0,4–0,6 % меди.

Известно более 250 минералов меди, однако, практическое значение имеет небольшая группа сульфидных и окисленных минералов:

- ковеллин –  $\text{CuS}$ ;
- халькозин –  $\text{Cu}_2\text{S}$ ;
- халькопирит –  $\text{CuFeS}_2$ ;
- борнит –  $\text{Cu}_2\text{FeS}_4$ ;
- кубанит –  $\text{Cu}_2\text{FeS}_3$ ;
- талнахит –  $\text{Cu}_2\text{FeS}_{(1,8-2)}$ ;
- куприт –  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;
- тенорит –  $\text{CuO}$ ;
- хальконтит –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;
- хризоколла –  $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Наряду с медными минералами, в рудах и концентратах находятся сульфиды других тяжелых цветных металлов ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) и железа. Основными сульфидами железа являются пирит ( $\text{FeS}_2$ ), пирротин ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ). Кроме этого, железо присутствует в форме комплексных сульфидов типа халькопирита и борнита.

Вследствие низкого содержания меди и комплексного характера руд непосредственная металлургическая переработка такого сырья экономически нецелесообразна, поэтому их подвергают селективному флотационному обогащению с получением медных, цинковых, молибденовых, пиритных концентратов. Флотационные концентраты имеют крупность частиц 74 мкм и влажность 8–12 %.

Состав некоторых медных концентратов приведен в [табл. 5.1](#).

Таблица 5.1

Примерный состав различных медных концентратов, %

Тип концентрата	Cu	Pb	Zn	Fe	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Медный	18,5	–	–	31,6	35,5	5,5	2,1	0,1
	17,8	0,05	–	26,1	34,7	14,3	2,9	0,7
	36,5	–	1,1	7,1	16,6	24,8	7,2	2,4
Медно-цинковый	13,6	–	8,3	28,7	39,0	1,1	3,4	0,1
	16,1	–	5,4	31,7	41,7	0,7	0,7	0,1
	15,7	0,8	6,8	31,6	40,4	0,7	–	0,1
Медный, никель-содержащий	24,7	1,8 Ni	–	34,9	32,6	1,7	1,5	0,7

В состав медных концентратов входят минералы пустой породы и незначительные примеси других минералов, содержащие As, Sb, Bi, Cd, Se, Te, Ag, Au.

Минералогический и химический состав концентратов представлен в [табл. 5.2](#), [табл. 5.3](#).

В качестве флюсов в медеплавильное производство поступает широкий ассортимент кварцев и золотосодержащих материалов. Химический состав некоторых из них представлен в [табл. 5.3](#).

Таблица 5.2

Минералогический состав концентратов, %

Концентраты	Халькопирит	Ковеллин	Халькозин	Борнит	Пирит	Сфалерит	Нерудные
Гайский	52,9	1,4	–	1,75	31,3	11,3	1,35
Среднеуральский	65,45	0,44	–	–	18,77	1,99	13,35
Учалинский	38,4	–	–	1,0	43,9	12,3	–
Дегтярский	56,0	3,0	–	–	28,0	13,0	1,0
Эрдэнэт	20,0	22,5	20	5,0	20,0	1,43	11,07

Химический состав медьсодержащего сырья, кварцев  
и золотосодержащих концентратов

Наименование	Cu	Zn	S	Fe	Sb	As	Pb	Bi	Cd	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Гайский к-т	15,5	4,8	39,7	32,27	0,04	0,36	0,4	0,0016	0,025	2,67	1,08	–
Учалинский к-т	15,2	7,2	39,5	31,55	0,09	0,4	1,58	–	0,03	0,72	0,7	0,17
Башкирский к-т	16,8	5,3	38,3	31,37	0,004	0,08	0,77	0,0077	0,021	1,46	0,94	0,142
Урупский к-т	15,6	6,6	39,4	31,01	0,01	0,38	0,422	0,0025	0,029	0,81	0,87	0,21
Эрдэнэт	30,4	0,32	32,6	22,36	0,033	0,34	0,033	0,0019	0,002	6,78	2,28	0,27
Бурибаевский к-т	15,1	3,5	34,6	30,58	0,002	0,05	0,2	0,001	0,018	8	1,69	0,11
Маднеульский к-т	15,2	0,75	39,2	33,84	0,001	0,04	0,01	0,03	0,002	6,9	0,72	–
Алтайзолото	0,03	0,06	0,92	4,86	0,03	0,18	0,16	0,001	0	72,6	2,07	1,76
Запсибзолото	20,92	0,13	6,79	6,01	0,002	0,014	0,033	0,016	0,002	30,3	3,59	3,32
Армзолото	0,56	0,5	11,31	14,88	0,02	0,23	0,2	0,0023	0,002	43,53	2,76	2,49
Енисейзолото	1,1	1,23	20,68	21,46	0,074	0,71	0,7	0,014	0,008	33,35	4,24	2,68
Берёзовский кварц	0,56	0,09	28,23	26,45	0,023	0,12	0,67	0,022	0,001	21,9	3,7	1,3
Невьянский кварц	0,04	0,02	0,74	4,54	0,01	0,01	0,002	0,0011	0	54,66	5,4	6,3
Крылатовский кварц	0,04	0,013	0,28	3,87	0,001	0,001	0,002	0,006	0	62,1	5,95	4,44
Казахзолото	0,4	0,02	0,9	4,24	0,003	0,02	0,004	0,0013	0	70,16	2,46	3,31
Узбекзолото	0,28	0,13	10,7	14,15	0,076	1,27	0,25	0,006	0,004	53,05	3,31	0,95

### 5.1.2. Сырье для производства никеля

На начало 2002 г. общие запасы никеля в рудах были оценены в количестве 135 млн т. В том числе достоверные запасы – в 49 млн т, кроме того, в железо-марганцевых конкрециях на дне Мирового океана ресурсы никеля оцениваются в 1 млрд т при среднем содержании в рудах никеля 1,3 %. Ресурсы кобальта составляют 250 млн т. По разным данным, от 40 до 60 % никеля находится в окисленных рудах, 33 % – в сульфидных, 0,7 % – в прочих.

Обеспеченность разведанными до промышленных категорий запасами никелевых руд при современном уровне добычи и переработки составляет 50 лет, однако прогнозные ресурсы создают предпосылки для открытия новых месторождений и наращивания запасов. Никель из конкреций может обеспечить любой рост потребления никеля.

Никелевые заводы перерабатывают два типа руд: окисленные никелевые и сульфидные медно-никелевые. Эти руды образуют самостоятельные месторождения, технологии извлечения из них никеля различны.

Окисленные никелевые руды имеют вторичное происхождение и состоят из гидратированных магнезиальных силикатов, алюмосиликатов и оксида железа. Никель представлен минералами ревенскитом  $3(\text{Ni}, \text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и гарниеритом  $\text{NiSiO}_3 \cdot m\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В рудах содержится кобальт в количествах в 15–25 раз меньше никеля и в небольших количествах медь (0,01–0,02 %). Руды отличаются непостоянством состава даже в пределах одного месторождения, залегают близко к поверхности земли, поэтому их разрабатывают карьерным способом.

Рациональных методов обогащения окисленных никелевых руд до сих пор не найдено, и они непосредственно поступают в металлургическую переработку. Состав окисленных никелевых руд следующий, %: 0,7–1,1 Ni; 0,04–0,1 Co; 15–75  $\text{SiO}_2$ ; 5–65  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2–25  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1–4  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 2–25 MgO; 0,5–2,0 CaO; до 35  $\text{H}_2\text{O}$ .

К числу стран, обладающих наиболее крупными запасами окисленных руд, относятся (в порядке убывания): Куба, Новая Каледония, Индонезия, Греция, Сербия, Новая Гвинея, Албания, Гватемала, Бразилия, Венесуэла, Доминиканская республика, Колумбия. В общей сложности достоверные запасы никеля этих стран составляют 20,3 млн т или 41,3 % достоверных запасов.

Наиболее богатые руды находятся в Новой Каледонии (в железистых разновидностях – 0,9–3,0 % Ni; 0,1–0,5 % Co; в магнезиальных – 3,3 % Ni; 0,05 % Co), на Кубе (1,4 % Ni; 0,1 % Co), в Колумбии и на Филиппинах – в среднем 2,1 % Ni. В каждом месторождении есть блоки более богатых и более бедных руд.

В настоящее время перерабатываются руды, содержащие более 1,4 % Ni, но имеется тенденция к переработке все более бедных руд.

По данным зарубежных экспертов, в России запасы окисленных никелевых руд и в особенности сульфидных медно-никелевых руд велики; достоверные запасы оцениваются в 6 600 тыс. т никеля.

Из 30 предприятий мира, производивших в 1997 г. никель, 17 заводов перерабатывали окисленные никелевые руды и выдавали около 300 тыс. т. никеля, т.е. 40 % мирового производства. Из этого числа 11 заводов вели плавку в основном на ферроникель, используя преимущественно магнетитовые руды, 6 заводов перерабатывают железистые руды гидрометаллургическими методами.

В окисленных рудах почти полностью отсутствуют индивидуализированные рудные компоненты и никелевые минералы, вследствие чего рудой является вся масса породы, если она отвечает среднему кондиционному составу.

В окисленных никелевых рудах присутствует кобальт в среднем от 4 до 10 % от содержания никеля. Наличие меди незначительно и составляет менее 1 % от содержания никеля. Также незначительно содержание серы. В небольших количествах присутствуют драгоценные металлы, которые могут быть сконцентрированы в промпродуктах.

Содержание никеля в рудах составляет 0,8–3,0 %. Никель распределен неравномерно и по внешнему виду рудная часть трудноотличима от вмещающих пустых пород. Окисленные никелевые руды не поддаются известным методам механического обогащения, и это вызывает необходимость вовлечения в металлургическую переработку больших количеств руды и создания крупномасштабных производств.

В табл. 5.4. показано среднее содержание никеля, кобальта и шлакообразующих компонентов ряда месторождений России и Украины. Содержание CaO во всех типах руд колеблется от 0,5 до 2,0 %, серы – порядка 0,01 %, мышьяка – 0–0,3 %, меди – 0,05 %, цинка – 0,02 %.

Таблица 5.4

Состав окисленных никелевых руд России и Украины

Месторождение и тип руды	Прикрепление к заводу	Содержание в сухой руде, %						
		Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	Fe	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Кимперсайское	Южуралникель	1,15	0,04	44	17	10	5	1,3
Буруктальское	Южуралникель	0,84	0,08	41	23	10	4	1,3
Сахаринское	Южуралникель	1,1	0,05	44	17	8	4	1,5
Черемшанское	Уфалейникель	1,26	0,04	46	20	9	6	0,7
Рогожское	Уфалейникель	0,82	0,07	23	41	11	8	–
Синарское	Уфалейникель	1,07	0,05	33	33	11	7	–
Серовское	Уфалейникель	1,09	0,06	40	22	12	6	1,2
Липовское	Режский завод	1,2	0,05	45	14	8	10	0,5
Деренюха	Побужский ферро-никелевый завод	0,9	0,05	40	22	5	3	1

В табл. 5.5 приведен состав руд, перерабатываемых на зарубежных заводах. Сравнение показывает, что за рубежом перерабатываются руды с содержанием выше 1,2 % Ni, преимущественно с 1,9–2,5 % Ni. Российские ру-



ды беднее; они содержат в среднем от 0,85 до 1,3 % Ni, хотя отдельные участки месторождений более богаты никелем.

Таблица 5.5

Состав окисленных никелевых руд,  
перерабатываемых на зарубежных заводах

Страна, фирма	Завод	Содержание в сухой руде, %					
		Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	Fe	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Новая Каледония	Дониамбо	2,5–3	37	15	24	–	–
Куба	Никаро	1,4	0,1	14	37	8	–
	Моа	1,4	0,13	4	47	1	8
Филиппины «Нонок»	Суригао	1,22	0,1	–	39	–	–
Колумбия «Биллитон»	Серро-матосо	2,9	–	6	55	1	–
Австралия «Металз эксплорейшн»	Ябулу	1,6	0,12	Привозная руда из Н. Каледонии и Индонезии			
Япония «Пасифик металз»	Хитинохе	2,4	0,07	35	15	То же	
Греция «Ларко»	Ларимна	1,7	–	5	37	2	3

В сульфидных медно-никелевых рудах никель присутствует главным образом в виде пентландита (Ni,Fe)S, а медь – в форме халькопирита (CuFeS<sub>2</sub>) и халькозина (Cu<sub>2</sub>S).

Руды всегда содержат кобальт и металлы платиновой группы – платину, палладий, родий, рутений, иридий, осмий. Типичный состав сульфидных медно-никелевых руд, %: 0,3–5,5 Ni; 0,2–1,9 Cu; 0,02–0,2 Co; 30–40 Fe; 17–28 S; 10–30 SiO<sub>2</sub>; 1–10 MgO; 5–8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В зависимости от глубины залегания, руду добывают открытым или подземным способом.

Богатые медно-никелевые руды направляют на плавку, бедные (<1,0–1,5 % Ni) подвергают флотационному обогащению. Состав полученных продуктов обогащения приведен в [табл. 5.6](#).

Таблица 5.6

Состав продуктов обогащения медно-никелевых руд, %

Концентрат	Ni	Cu	Fe	S	SiO <sub>2</sub>
Коллективный	3,6–6,5	3,0–6,0	38–40	28–30	12–14
Медный	1,5–1,6	25–30	40–45	32–34	1–4
Никелевый	6,0–11,0	4–6	37–40	25–29	14–20
Пирротинный	0,1–1,5	0,05–0,17	55–60	36–37	1–3

Богатые медные концентраты (отношение Cu : Ni = 20) перерабатывают на [медеплавильных заводах](#).

Для извлечения никеля используют пиро- и гидрометаллургические процессы, комбинированные технологии. Различный состав окисленных и

сульфидных руд и разные конечные цели их переработки обусловили использование принципиально различных технологий.

Переработка окисленных никелевых руд заканчивается получением так называемого огневого никеля, который потребители используют для производства легированных сталей. Технология предусматривает очистку металла от небольшого числа примесей (Fe, Co, Cu, S) и получение никеля марок Н-3 и Н-4, содержащих более 99,0 % Ni.

[Технология переработки сульфидных медно-никелевых руд](#) заканчивается электролитическим рафинированием черного никеля. Это позволяет не только получить никель высших марок, но и попутно извлечь еще 13 ценных компонентов, содержащихся в рудах или концентратах.

### 5.1.3. Вторичное сырье

Цветные металлы получают также из вторичного сырья. Роль вторичной металлургии постоянно возрастает; вторичные металлы занимают все больший удельный вес в общем объеме производства цветных металлов. В настоящее время 25–40 % алюминия, меди, свинца, олова получают из вторичного сырья. Использование вторичного сырья в металлургическом производстве имеет большое значение, т.к. позволяет получать металлы более простыми и дешевыми металлургическими приемами, экономить природные сырьевые ресурсы, дополнительно увеличивать выпуск металлургической продукции.

Вторичное сырье – это амортизационный лом и различные отходы. Лом представляет собой изделия и детали из цветных металлов и сплавов, пришедшие в негодность или утратившие эксплуатационную ценность. Отходы – промышленные отходы, содержащие цветные металлы или состоящие из них. Они образуются при механической обработке в металлургических процессах. Отходами являются бракованные детали и изделия. В зависимости от области использования металлов и сплавов амортизационный лом может быть промышленным, транспортным, сельскохозяйственным, бытовым, военным. Он образуется в результате износа машин, оборудования, металлических конструкций и деталей, которые заменяют при капитальных и текущих ремонтах, а также в результате износа инструмента, предметов быта.

Отходы образуются в процессах разлива металлов и сплавов в виде крупных брызг, всплесков, съемов. В результате механической обработки получают стружку, обрезь, выштамповка, опилки, высечка. Количество отходов при изготовлении изделий зависит от технологии производства и ее совершенства.

Изготовленные детали по истечении определенного времени их эксплуатации изнашиваются и приходят в негодность. Различают физический и моральный износ, под физическим понимают непригодность детали в результате поломки, коррозии, изменения размеров и т. п. Под моральным из-

носом подразумевают невозможность использования пригодной детали в установке, эксплуатация которой стала экономически нецелесообразной или пришедшей в негодность. Изделия, которые в результате физического или морального износа не могут быть использованы по назначению, образуют амортизационный лом.

Количество лома тем больше, чем больше металлический фонд страны, т.е. количество металла, используемого в промышленности с учетом безвозвратных потерь в результате коррозии, угаров, истирания и т.п. Кроме общего размера металлического фонда, на количество образующегося лома оказывает влияние срок службы изделий и деталей. Ниже приведены сроки службы некоторых машин и оборудования (годы), установленные по величине амортизации на полное восстановление:

- электровозы – 25–30;
- котельные установки – 30;
- электродвигатели (100 кВт) – 26;
- металлорежущие станки – 15–25;
- грузовые и легковые автомашины – 7–10;
- тракторы – 8–12.

Средний срок службы металла составляет 25 лет, затем он переходит в амортизационный лом.

В результате коррозии, угара и истирания безвозвратные потери составляют приблизительно 25 % от общего количества металла, выбывающего из фонда страны в результате амортизации. Структуру сырьевых ресурсов вторичных цветных металлов определяет соотношение лома и отходов, которое определяется особенностями их использования. В среднем доля отходов в общих сырьевых ресурсах составляет 87 % , а доля амортизационного лома –13 %.

Успешное использование вторичного сырья определяется уровнем организации его сбора, сортировки, хранения и подготовки к металлургической переработке. Отсортированные отходы представлены материалом одного состава; их, как правило, перерабатывают с получением продукта (металла или сплава) аналогичного состава. Переработка несортированного вторичного сырья усложняется, т.к. требует разделения присутствующих ценных компонентов и всегда сопровождается их повышенными потерями. В перспективе вторичное сырье будет основным источником получения некоторых цветных металлов, а дефицит баланса между потреблением и производством будет покрываться за счет переработки рудного сырья.

#### 5.1.4. Топливо

Большинство металлургических процессов осуществляется при высоких температурах и связано с затратами тепловой энергии. Нужные температуры достигаются сжиганием топлива либо за счет использования электроэнергии.

Топливо может быть твердым, жидким или газообразным; имеет органическое происхождение и состоит из углерода, водорода, серы, которые составляют органическую массу. Топливо может содержать негорючие компоненты – воду, азот. Негорючая часть в твердом топливе – зола, состоящая из  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  и др.

Искусственное топливо получают в результате переработки естественного топлива (например, производство кокса). Иногда топливо в металлургических процессах помимо источника тепла выполняет функцию восстановителя. При сжигании топлива выделяется тепловая энергия, количество которой определяется его химическим составом и условиями сжигания. Теплотворная способность отдельных видов топлива (кДж/кг, кДж/м<sup>3</sup>) различна. Качество топлива определяется его теплотой сгорания и количеством образующейся золы. Сульфиды металлов также условно можно считать топливом. При горении сульфидов выделяется значительное количество тепла, которое может быть использовано для осуществления пирометаллургических процессов. Процессы, полностью протекающие за счет тепла экзотермических реакций окисления сульфидов, называют *автогенными*. Использование таких процессов позволяет экономить большое количество топлива или электроэнергии. Качество некоторых видов топлива показано в [табл. 5.7](#).

Таблица 5.7

Характеристики некоторых видов топлива

Вид топлива	Теплота сгорания, кДж/кг	Содержание золы, %
Дрова	10 500–12 600	1–2
Торф	10 500–12 600	5–12
Бурый уголь	8 400–21 000	До 50
Каменный уголь	21 000–29 000	До 40
Кокс	26 000–32 000	10–50
Нефть	41 900–46 000	До 0,5
Сульфидные концентраты	4 200–6 000	–
Природный газ (кДж/м <sup>3</sup> )	35 600–37 700	–

Топливо сжигают за счет кислорода дутья: воздуха (21%  $O_2$ ), смеси воздуха с кислородом (обогащенное дутье) или технологического кислорода (94–96 %  $O_2$ ).

В металлургии стремятся использовать качественное топливо с высокой теплотворной способностью и низким содержанием золы: природный газ, мазут, кокс. Самый удобный вид топлива – природный газ – содержит 95–98 % метана и других углеводородов. Это удобный вид топлива для транспортировки (трубопроводы) и сжигания. Основные примеси – сероводород и жидкие углеводороды.

Жидким топливом является мазут – остаток от ректификации нефти. Эта смесь жидких углеводородов служит для получения смазочных материалов, поэтому использование мазута в качестве топлива ограничено.

Шахтные металлургические печи в качестве топлива требуют кусковой прочный пористый материал. Таким требованиям удовлетворяет металлургический кокс. Это искусственный вид топлива; его получают путем сухой перегонки специальных сортов каменных углей при температуре 900–1 000 °С в коксовых батареях.

### 5.1.5. Огнеупорные материалы

Пиromеталлургические процессы осуществляются при высоких температурах, иногда выше 1 500 °С в сильно агрессивных средах (расплавленные шлаки, солевые расплавы). Для сооружения металлургических агрегатов и создания внутренней защитной футеровки используют огнеупорные материалы. Это строительные материалы, которые не размягчаются и не плавятся до 1 600 °С и более. По составу они представлены оксидными системами. Огнеупоры классифицируют по огнеупорности, химико-минералогическому составу, химической стойкости.

Огнеупорность – способность материала к длительному воздействию высоких температур. Выделяют огнеупорные (1 588–1 770 °С), высокоогнеупорные (1 770–2 000 °С) и высшей огнеупорности (более 2 000 °С) материалы и изделия. По химико-минералогическому составу огнеупорные материалы классифицируют на несколько групп ([табл. 5.8](#)).

Таблица 5.8

Классификация огнеупоров по химико-минералогическому составу

Группа	Что входит	Состав
1. Кремнеземистые – основа $\text{SiO}_2$	Динасовые Кварцевые стекла	90 $\text{SiO}_2$ > 99 % $\text{SiO}_2$
2. Алюмосиликатные – основа $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и $\text{SiO}_2$	Полукислые Шамотные Высокоглиноземистые	70–80 % $\text{SiO}_2$ , и < 30 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ 30–45 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ 45 % $\text{Al}_2\text{O}_3$
3. Магнезиальные – основа $\text{MgO}$	Магнезитовые Доломитовые Форстеритовые Шпинельные	85 % $\text{MgO}$ $\text{MgO} : \text{CaO} = 1$ $\text{MgO} : \text{CaO} = 1 : 1,33$ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
4. Хромистые – основа $\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO}$	Хромитовые Хромомагнезитовые	30 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 10–30 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$ и 30–40 % $\text{MgO}$
5. Углеродистые – основа углерод	Графитовые Угольные Карборундовые	30–60 % C 70–90 % C На основе SiC

По характеру *химической активности оксида* – основы огнеупора – выделяют кислые ( $\text{SiO}_2$ ), нейтральные ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и основные ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ) огнеупоры. Выбор огнеупора определяется свойствами расплава, который с ним

находится в контакте. Если расплав имеет кислые свойства, то применять следует кислые огнеупоры; в противном случае вследствие химического взаимодействия огнеупор будет разрушаться. При эксплуатации огнеупорные материалы часто испытывают резкие смены температур. Способность огнеупоров без разрушения противостоять резким колебаниям температуры называют *термической стойкостью*.

Важным рабочим свойством огнеупоров является способность сохранять при эксплуатации первоначальную форму и объем. Изменения этих параметров в течение всего срока службы должны быть минимальными.

Кроме перечисленных, в некоторых металлургических агрегатах важное значение имеют такие свойства огнеупоров, как пористость, теплопроводность, электропроводность. Огнеупоры относятся к дорогостоящим материалам, поэтому при их выборе учитывают стоимость. Если принять стоимость шамота за единицу, то относительная стоимость других огнеупоров приблизительно следующая:

- шамотные – 1,0;
- динасовые – 1,1–1,2;
- магнезитовые – 1,4–1,6;
- хромомagneзитовые – 1,2–1,4;
- высокоглинозёмистые – 5–9;
- карборундовые – 15–30.

Высокая стоимость огнеупоров должна компенсироваться большим сроком службы. В металлургии огнеупорные материалы используют в виде штучных изделий (кирпичи, блоки), огнеупорных растворов, обмазок и засыпки.

### 5.1.6. Флюсы

Флюсы – минеральные добавки для получения шлаков с оптимальными свойствами. В качестве флюсующих добавок используют, как правило, кварц и известняк.

Кварц – кислый флюс ( $\text{SiO}_2$ ). Кроме кремнезема, в кварце могут присутствовать оксиды:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. Этот флюс часто содержит благородные металлы. Содержание  $\text{SiO}_2$  колеблется от 60 до 95 %. Кварцевый флюс применяют при избыточном содержании в сырье основных оксидов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ).

Основной флюс – известняк  $\text{CaCO}_3$ . Флюсующим компонентом служит  $\text{CaO}$ , который образуется при диссоциации карбоната, при температуре 900–1 000 °С. Используют известняки, содержащие 45–52 %  $\text{CaO}$ ; остальное – примеси ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Этот флюс применяют при переработке шихт с большим содержанием кремнезема. Большие добавки флюсов в пирометаллургических процессах приводят к увеличению выхода шлаков, энергетических затрат, снижению производительности агрегатов. Поэтому их расход должен быть оптимальным.

## 5.2. Принципы и методы получения меди и никеля

Конечной задачей металлургии меди и никеля, как и любого другого металлургического производства, является получение металлов из перерабатываемого сырья в свободном металлическом состоянии или в виде химического соединения. В практических условиях эта задача разрешается с помощью специальных металлургических процессов, обеспечивающих отделение компонентов пустой породы от ценных составляющих сырья.

Получение металлической продукции из руд, концентратов или других видов металлосодержащего сырья – задача достаточно трудная. Она существенно усложняется для медных и никелевых руд, которые, как правило, являются сравнительно бедным и сложным по составу полиметаллическим сырьем. При переработке такого сырья металлургическими способами необходимо одновременно с получением основного металла обеспечить комплексное выделение всех других ценных компонентов в самостоятельные товарные продукты при высокой степени их извлечения.

Для получения металлов достаточно высокой чистоты из сложного полиметаллического сырья с высокой степенью комплексности его использования недостаточно применить один металлургический процесс или один металлургический агрегат. Эта задача до настоящего времени реализуется в практических условиях за счет нескольких последовательно проводимых процессов, обеспечивающих постепенное разделение компонентов перерабатываемого сырья.

Весь комплекс применяемых металлургических процессов, подготовительных и вспомогательных операций формируется в технологическую схему участка, отделения, цеха или предприятия в целом. Для всех медных и никелевых предприятий характерны многоступенчатые технологические схемы.

В основе любого металлургического процесса лежит принцип перевода обрабатываемого сырья в гетерогенную систему, состоящую из двух, трех, а иногда и более фаз, которые должны отличаться друг от друга составом и физическими свойствами. При этом одна из фаз должна обогащаться извлекаемым металлом и обедняться примесями, а другие фазы, наоборот, обедняться основным компонентом. Различия некоторых физических свойств получающихся фаз (агрегатного состояния, плотности, взаимной смачиваемости, летучести и т.п.) обеспечивают хорошее отделение их друг от друга простейшими приемами: отстаиванием или фильтрованием.

Переработку медного и никелевого сырья можно проводить с использованием как пиро-, так и гидрометаллургических процессов. В промышленной практике металлургии имеют дело фактически с комбинированными технологическими схемами, включающими обе разновидности металлургических методов, как правило, с преобладанием одной из них, что и определяет в конечном итоге наименование технологии.

Технологические схемы действующих предприятий по производству меди и никеля в каждом случае имеют свои специфические особенности, связанные с видом перерабатываемого сырья, применяемым металлургическим оборудованием, источниками тепловой энергии и с рядом других местных условий. Однако все они близки по своей структуре и укладываются в рамки принципиальных технологических схем.

С учетом разновидностей перерабатываемых медных и никелевых руд в настоящее время в промышленности используют три принципиальные пирометаллургические схемы.

Современная пирометаллургия меди, несмотря, на принципиальную общность используемых различными предприятиями технологических схем, предусматривает несколько вариантов (I-IV) ее практического осуществления ([рис. 5.3](#)).

Как следует из этой схемы, технология получения черновой меди характеризуется многостадийностью (за исключением варианта IV, предусматривающего непосредственную плавку концентратов на черновую медь).

В каждой из последовательно проводимых технологических операций постепенно повышают концентрацию меди в основном металлсодержащем продукте за счет отделения пустой породы и сопутствующих элементов, главным образом железа и серы. На практике удаление железа и серы осуществляют за счет их окисления в три (обжиг, плавка, конвертирование), в две (плавка, конвертирование) или в одну стадию.

Плавку на штейн медных руд и концентратов – основной технологический процесс – можно проводить практически любым видом рудных плавок. В современной металлургии меди для ее осуществления используют отражательные, рудно-термические (электрические) и шахтные печи, а также автогенные процессы нескольких разновидностей.

Переработку окисленных никелевых руд пирометаллургическим методом осуществляют на металлический никель с промежуточным получением штейна или на ферроникель.

Принципиальная технологическая схема получения огневого никеля из окисленных руд приведена на [рис. 5.4](#). Как показано на [рис. 5.4](#), технология переработки окисленных никелевых руд включает, по существу, те же технологические процессы, что и в пирометаллургии меди: плавку на штейн, конвертирование и окислительный обжиг. Однако их назначение, а также место в технологии отличаются.



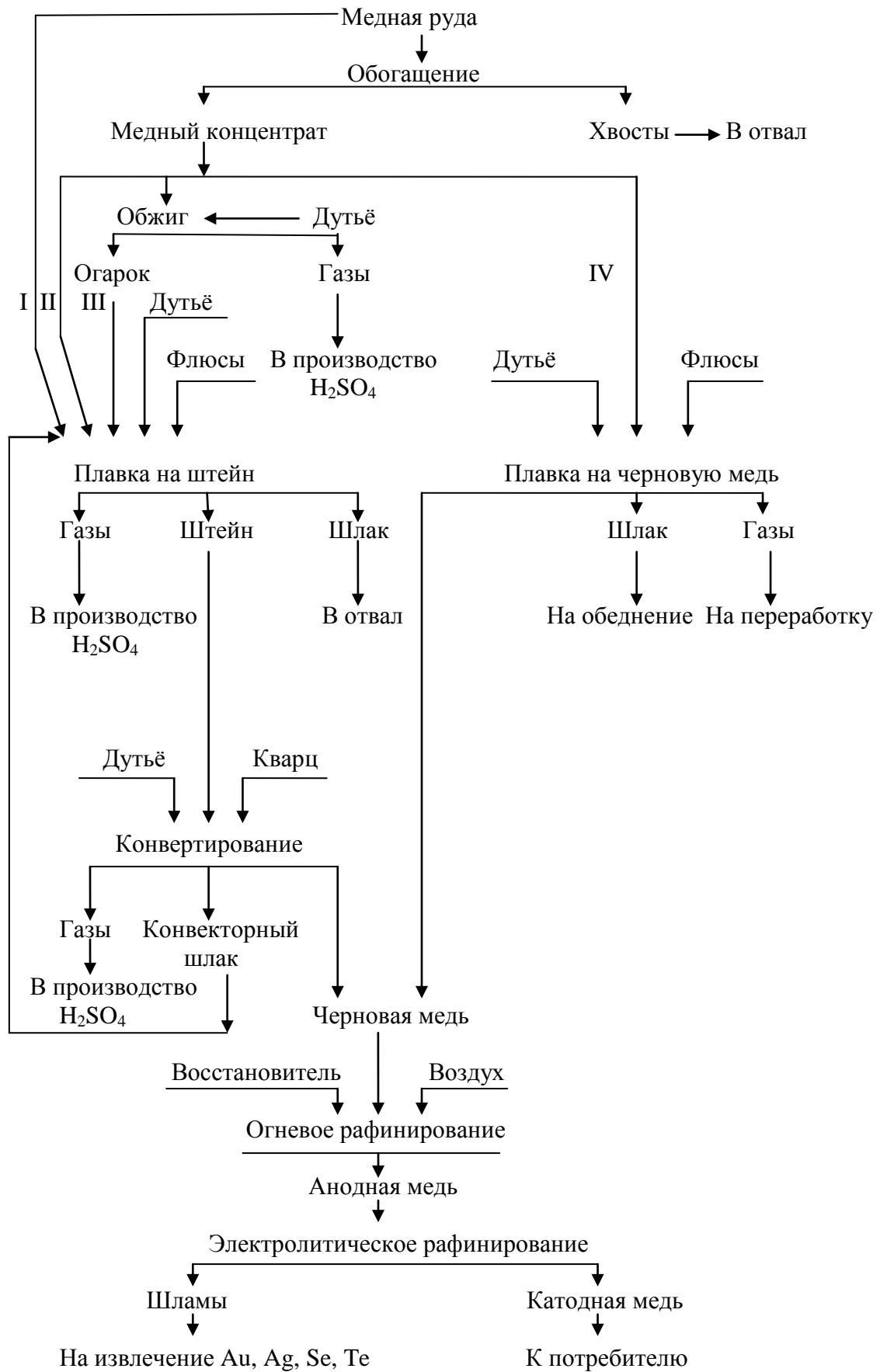


Рис. 5.3. Принципиальная технологическая схема пирометаллургии меди

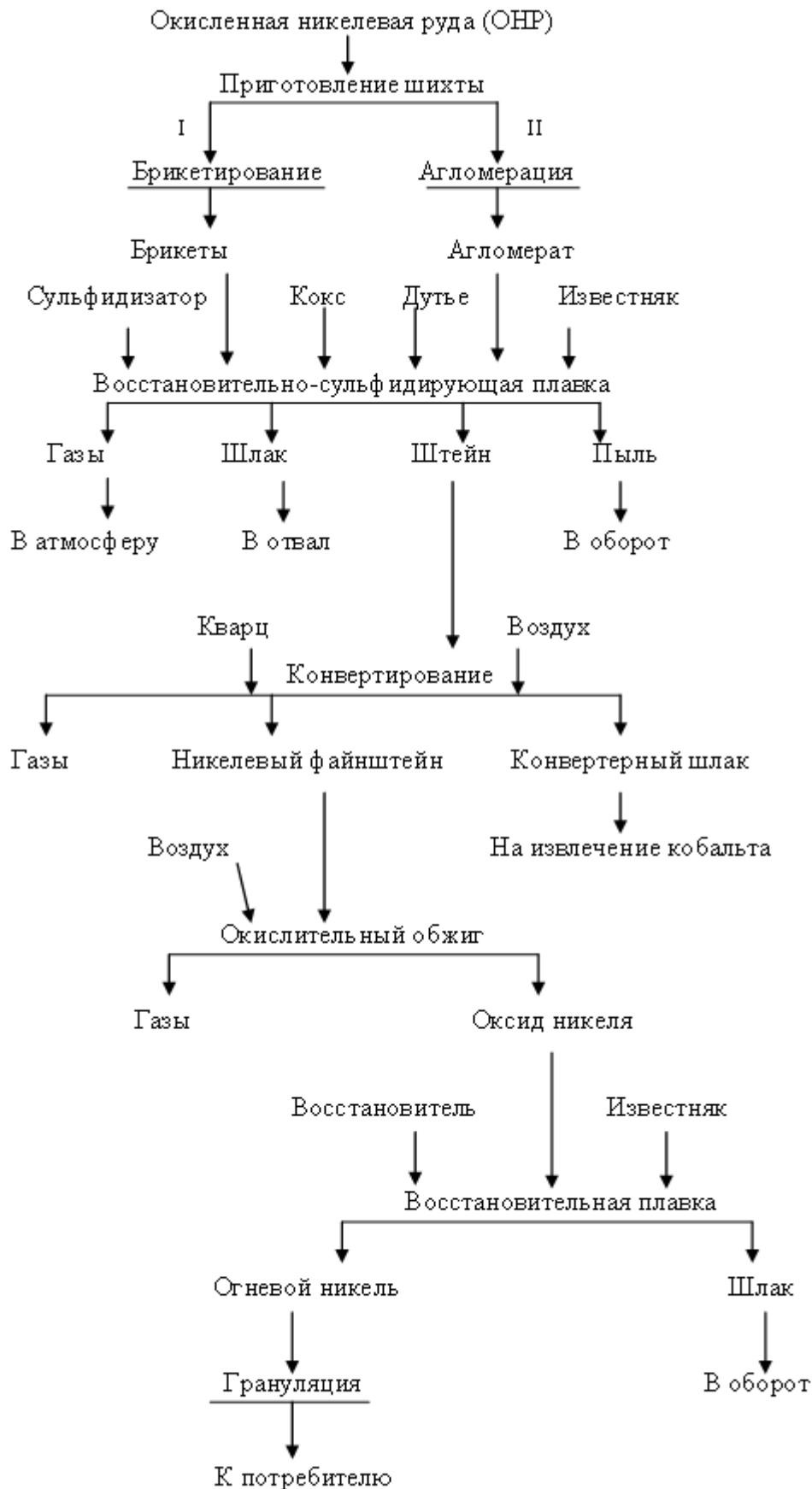


Рис. 5.4. Принципиальная технологическая схема переработки ОНР

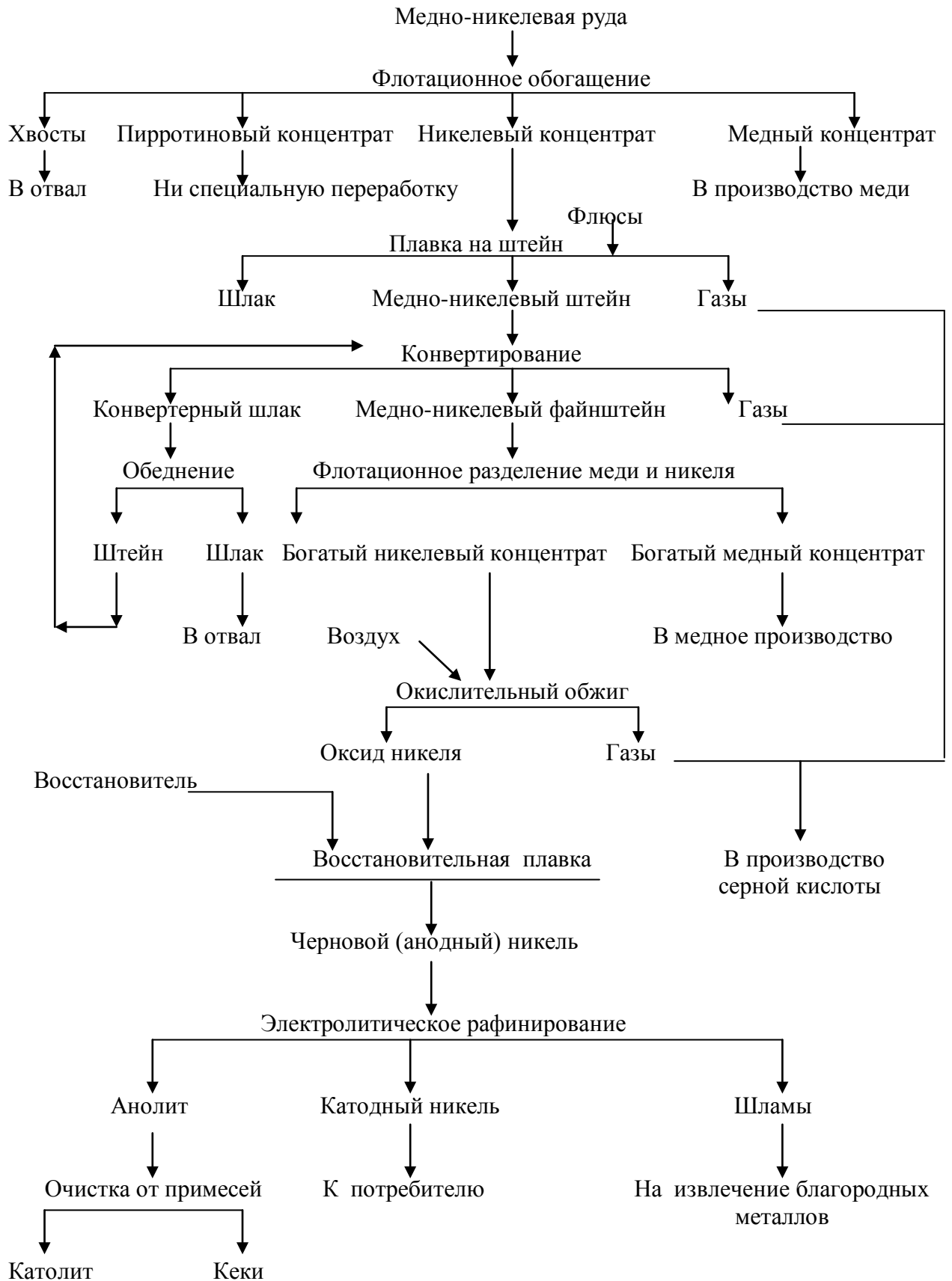


Рис. 5.5. Принципиальная технологическая схема переработки сульфидных медно-никелевых руд

Никель, полученный из окисленных руд, выпускают в гранулированном виде (огневой никель) без дополнительного рафинирования. Это обусловлено тем, что такой никель не содержит в больших количествах вредных для черной металлургии примесей и в основном его используют для легирования специальных сталей.

Технология переработки очень бедных окисленных никелевых руд, подвергающихся плавке на штейн без предварительного обогащения, очень громоздка и многостадийна, что является ее большим недостатком.

Существенное упрощение, технологической схемы переработки окисленных никелевых руд достигается при плавке этих руд на ферроникель – сплав железа с никелем.

Сульфидные медно-никелевые руды, являющиеся очень сложным полиметаллическим сырьем, требуют для переработки наиболее сложной и многостадийной технологии ([рис. 5.5](#)).

Гидрометаллургический метод переработки медных и никелевых руд и концентратов, осуществляемый в промышленности в различных технологических вариантах, включает следующие основные операции:

- 1) подготовку руды (концентрата) к выщелачиванию;
- 2) выщелачивание рудного сырья;
- 3) осаждение извлекаемого металла из раствора в металлическом состоянии или в виде химического соединения.

Иногда осаждению металла из раствора предшествует очистка раствора от примесей.

### 5.3. Подготовка медных и никелевых руд и концентратов к металлургической переработке

Технико-экономические показатели металлургического производства в значительной степени зависят от качественной подготовки исходного сырья.

В металлургическую переработку, как правило, поступает не один металлсодержащий материал, а смесь разных сортов рудного сырья с флюсами и оборотами. Смесь поступающих в переработку материалов (без топлива) называется шихтой. Общие требования к качеству металлургических шихт сводятся к следующему:

- 1) постоянство химического состава;
- 2) однородность по химическому, минералогическому и гранулометрическому составу;
- 3) оптимальная крупность компонентов шихты;
- 4) оптимальная влажность.

Большие объемы перерабатываемых на современных металлургических заводах материалов требуют хорошей организации приемки, опробования и складирования шихтовых материалов, а также самого приготовления шихты. Все эти операции проводятся на рудных складах или в шихтарниках.

Первостепенное значение в организации подготовительных работ имеет запас сырьевых материалов. Он должен учитывать как транспортные возможности своевременной и достаточной поставки всех компонентов шихты и топлива, так и время, необходимое для отбора проб, их химического анализа и приготовления самой шихты. Необходимо стремиться к оптимальному запасу всех материалов. Оптимальная величина запасов сырьевых ресурсов зависит от способа подготовки шихты. Для предприятий цветной металлургии обычно такой запас должен обеспечивать 10–30 дней бесперебойной работы основных металлургических агрегатов.

Первичная обработка сырьевых материалов сводится к их складированию, сортировке и усреднению состава, грохочению и дроблению крупных кусков.

Одной из лучших систем организации подготовки, хранения и подачи шихты в металлургическую переработку является ее [послойное штабелирование в механизированных шихтарниках](#).

Механизированный шихтарник представляет собой склад закрытого типа, оборудованный транспортными системами подачи шихтовых материалов и разгрузки готовой шихты. Компоненты шихты послойно складировуются в виде штабелей.

Работа механизированного шихтарника организована таким образом, что один из трех штабелей укладывают, второй опробуют, а третий разгружают. Приготовление шихты в механизированном шихтарнике обеспечивает хорошее смешивание шихтовых компонентов. Каждый штабель состоит из большого количества горизонтальных слоев различных материалов, которые в дальнейшем выбираются бороной шихторазгрузочной машины тонкими, почти вертикальными, срезами по поперечному сечению штабеля и подаются на ленточные конвейеры, при этом обеспечивается хорошее перемешивание шихты.

Другим достаточно широко распространенным методом приготовления шихты является [бункерная шихтовка](#). Этот метод предусматривает хранение шихтовых материалов в отдельных бункерах, из которых материалы в соответствии с расчетными количествами послойно дозируются на транспортную ленту. Перемешивание компонентов шихты в этом случае происходит при транспортировке и особенно в местах перегрузки материалов с транспортера на транспортер. Дозировка шихты на сборный транспортер может осуществляться ленточными, пластинчатыми или тарельчатыми питателями.

Эта система отличается простотой, дешевизной, но не обеспечивает хорошего смешения компонентов шихты, а также достаточного запаса шихты, т.к. имеет малую емкость бункеров (запас – 1 смена). Для бункерной шихтоподготовки необходимо дополнительное сооружение грейферного склада ([рис. 5.6](#)).

Хорошие результаты достигаются при использовании мокрого шихтоприготовления. Этот способ заключается в смешении пульпы тонко измельченных флюсов и концентратов в контактном чане, фильтрации и сушке.

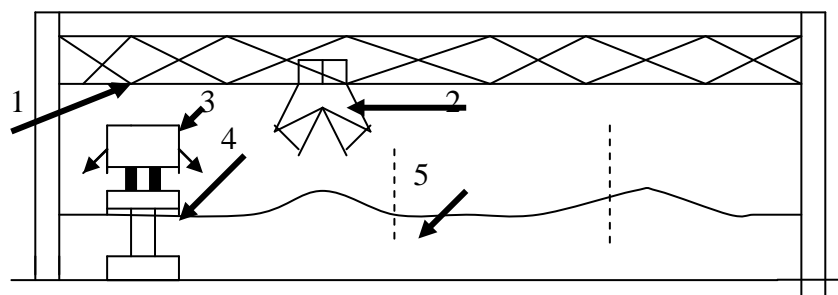


Рис. 5.6. Схема грейферного склада: 1 – мостовой кран; 2 – грейфер; 3 – думпкары (саморазгружающийся вагон); 4 – эстакада; 5 – сырьевые материалы

Наиболее жесткие требования к шихтоподготовке и постоянству состава шихты предъявляет взвешенная плавка, т.к. колебания в составе шихты приводят не только к изменению состава штейна и шлака, но и влияют на тепловой баланс печи.

В каждом металлургическом процессе шихта должна иметь определенную (оптимальную) влажность, которая в зависимости от содержания влаги в исходных материалах может быть достигнута либо удалением избыточной влаги (обезвоживанием), либо, наоборот, ее добавкой (увлажнением). Содержание влаги в шихте для плавки в различных металлургических агрегатах может меняться в широких пределах – от 6–8 % для печи Ванюкова до 0,1–0,5 % для плавки во взвешенном состоянии.

С целью глубокого обезвоживания шихты применяют барабанные (трубчатые) печи, вертикальные трубы-сушилки и распылительные сушилки.

Барабанные (трубчатые) печи применяют на финском заводе «Харьявалта». Стальной барабан печи длиной 24 м изготовлен из листовой стали толщиной 18 мм, имеет наклон 30 мм на 1 погонный метр в сторону разгрузки. Кожух футерован шамотным кирпичом. Сушильная печь оборудована выносной топкой. В торцевой стенке топки установлена мазутная форсунка. Загрузка шихты в печь производится через бункер-воронку, нижняя часть течки изготовлена из легированной стали. Скорость вращения барабана – 3–6 об/мин, средняя производительность по сухой шихте – 25 т/ч. Конечная влажность шихты – 0,1 %, расход мазута – 90–100 кг на 1 т влаги или 6–8 кг на 1 т шихты. Температура газов на входе в барабан – 800 °С, на выходе – 120 °С, пылевынос – 10 %.

Труба-сушилка впервые нашла применение на Алмалыкском медеплавильном заводе. В вертикальную металлическую трубу диаметром 0,9 м и высотой 22 м направляют с большой скоростью (~30–40 м/с) продукты сгорания природного газа. В поток горячих газов с помощью забрасывателей подают предварительно подсушенную в барабанных печах до 7–8 % влаги шихту, которая сушится во взвешенном состоянии. Сухой материал выносятся в верхнюю часть трубы (время пребывания материала в сушилке 1–3 с) и направляется в систему пылеулавливания, состоящую из циклонов и электрофильтров. Уловленный материал направляется в печные бункера для пе-

переработки в плавильной печи. Температура газов на входе в трубу 300–400 °С, на выходе – 80–100 °С, за электрофильтрами – 60–90 °С. Производительность сушилки – 60–80 т/ч, влажность высушенной шихты – менее 1 %. Удельный расход топлива 280–320 кг/т влаги или 20–22 кг/т шихты. Высокий расход топлива обусловлен периодичностью работы трубы-сушилки т.к. ее производительность превышает производительность плавильной печи, что требует дополнительных затрат топлива на поддержание ее в разогретом состоянии.

Распылительная сушка заключается в диспергировании пульпы шихты или концентрата и сушки ее во взвешенном состоянии. Высокая скорость сушки (время пребывания материала в сушильной камере составляет 15–30 с) обусловлена высокой температурой сушильного агента. Этот способ позволяет отказаться от фильтрации пульпы и предварительной сушки концентрата до 6–8 % влаги в барабанных печах, что существенно сокращает затраты на обезвоживание материала. Недостатком способа является повышенный расход электроэнергии, связанный с операцией распыления пульпы.

Начальная температура газов для сушки медного концентрата – 760 °С, никелевого – 320 °С. Пульпа в сушильную камеру поступает из расходного бака, попадая на поверхность распылительного диска, который имеет частоту вращения от 6 400–8 700 до 200 000 об/мин). Сушильный агент движется либо параллельно материалу (прямоточная сушилка), либо навстречу ему (противоточная сушилка). Газы отделяются от высушенного материала в циклонах (Надеждинский металлургический завод НГМК).

Необходимость в ряде случаев предварительного окускования (укрупнения) исходных сырьевых материалов обусловлена тем, что на металлургические предприятия в настоящее время в основном поступают тонкоизмельченные концентраты. Кроме того, при непосредственной переработке руд приходится иметь дело со значительным количеством мелочи или малой прочностью самих руд. В металлургии меди и никеля для окускования шихтовых материалов применяют следующие методы: окатывание, брикетирование, агломерация.

*Окатыванием* называется операция укрупнения пылеватых руд, концентратов и порошков при которой материал превращается в круглые геометрически правильные прочные окатыши (гранулы), сохраняющие свою форму и размеры при дальнейшей переработке.

Окатывание осуществляют в барабанах или чашевых тарельчатых грануляторах. Чашевый гранулятор представляет собой тарель диаметром до 5,5 м с бортами высотой до 0,9 м, вращающуюся со скоростью около 4–7 об/мин. Угол наклона чаши (тарели) может изменяться от 35 до 55°.

Производительность чашевых грануляторов и крупность образующихся окатышей при прочих равных условиях зависят от скорости вращения тарели, угла ее наклона и высоты бортов. Во всех случаях увеличение продолжительности окатывания приводит к получению более крупных окатышей и снижению относительной производительности гранулятора.

*Брикетированием* называется процесс окускования путем прессования рыхлых и пылевидных материалов в куски правильной и однообразной фор-

мы – брикеты. К качеству брикетов предъявляются достаточно жесткие требования. Они должны выдерживать достаточно большие нагрузки на сжатие (до 6–10 МПа), хорошо выдерживать ударные нагрузки при транспортировке к месту загрузки в печь и особенно при падениях во время обычно многочисленных перегрузок (до 10–15), не растрескиваться при нагревании до возможно более высокой температуры.

В металлургической практике для изготовления брикетов в настоящее время применяют главным образом валковые и штемпельные (плунжерные) прессы.

Валковый пресс представляет собой два металлических вальца, вращающихся навстречу друг другу. Сверху между вальцами загружается пресуемый материал. На вальцы насажены сменные бандажи с углублениями по форме брикетов, изготовленные из высокопрочной стали.

*Агломерацией* называется процесс спекания мелкой руды или концентратов в прочный, кусковый и пористый материал – агломерат. Спекание происходит за счет частичного расплавления легкоплавких компонентов шихты, которые, смачивая куски более тугоплавкой породы, при последующем охлаждении сваривают их.

При агломерации в слое шихты происходят следующие физико-химические процессы: горение топлива, дегидратация компонентов шихты, разложение неустойчивых химических соединений, образование легкоплавких силикатов и ферритов, плавление легкоплавких фаз и частичное шлакообразование, смачивание образовавшимся расплавом тугоплавких компонентов и, наконец, сваривание всей массы шихты в агломерат при последующем охлаждении жидкой фазы. Процесс агломерации и конструкции агломерационных машин подробно были рассмотрены при изучении производства свинца.

В начале XX в. брикетирование было вытеснено агломерацией по следующим причинам:

- неэкономичность окускования брикетированием при помощи мало-мощных прессов с низкой производительностью, в то время как в агломерации были созданы машины с производительностью 2 000 т и более агломерата в сутки;
- возможность при агломерации удалить вредные примеси (S, As, Zn, и др.);
- получать агломерат в офлюсованном виде.

И в настоящее время производство металлургических брикетов в России не получило развития в широких производственных масштабах по тем же самым причинам, хотя с позиции технологии и экономики производства оно имеет ряд преимуществ:

- брикеты имеют одинаковую правильную форму и вес, в данном объеме содержат больше металла, они обладают более высокой прочностью и лучшей транспортабельностью;
- обладают более высоким удельным весом;



– количество оборотного продукта на агломерационной фабрике составляет около 20–25 %, а иногда и выше от общего потока шихты, в то время как на брикетной фабрике – не более 2 %;

– весь кислород руды в брикете остается активным, в агломерате же он находится в связанном состоянии (в виде силикатов), первое особенно важно для доменного производства;

– экологическая безопасность брикетов (безотходность, отсутствие высоких температур при изготовлении);

– возможность применения в брикете в любом соотношении углеродосодержащего наполнителя для активизации процессов в металлургической печи (карбюризатор, восстановитель, энергоноситель);

– возможность использования всех видов тонкодисперсных железифлюосолегирующей углеродосодержащих отходов металлургического передела.

Основными причинами недостаточного использования брикетирования в отечественной практике сегодня являются: *неправильный выбор места и объема утилизации отходов; упрощенный (некомплексный) подход к решению проблемы; использование неэффективных способов (технологий) брикетирования.*

Возможны несколько путей решения этих трех проблем: во-первых, максимальное приближение изготовления брикетов к техногенным месторождениям и, соответственно, к предприятиям-потребителям; во-вторых, создание металлургического самовосстанавливающегося и самоплавкого брикета с использованием нетрадиционного вяжущего и углеродистого наполнителя для всех видов металлургического передела, т.е. принципиально новой композиционной шихты, и, в-третьих, использование резерва имеющегося вибропрессовального оборудования для производства строительных изделий и создание упрощенных вибропрессовальных автоматических линий для производства металлургического брикета.

## 5.4. Основные продукты металлургического производства

Производство меди и никеля является комплексной подотраслью цветной металлургии. Ассортимент товарной продукции предприятий, занимающихся получением меди и никеля, очень широк и разнообразен. Помимо металлов, на этих заводах выпускают в значительных количествах дополнительную продукцию, в том числе продукцию, не относящуюся часто к металлическим материалам.

Продукцией отдельных предприятий медной и никелевой промышленности могут быть:

1. Металлические медь и никель в виде слитков, катодов, проката (катанки), фольги, порошков и т.д.

2. Химическая продукция: серная кислота, элементарная сера, минеральные удобрения, медный и никелевый купорос и другие химические реактивы (соли, оксиды, гидроксиды и т.д.).

3. Строительные материалы: минераловатные изделия, гранулированный шлак, шлаковое литье, включая брусчатку, и т.д.

4. Тепловая (пар и подогретая вода) и электрическая энергия.

5. Кислород, азот и аргон.

Нормы и требования к качеству и размерным характеристикам сырья, материалов и изделий металлургического производства устанавливаются государственными стандартами (ГОСТ), отраслевыми стандартами (ОСТ) и техническими условиями (ТУ).

Стандарты и технические условия устанавливаются на группу изделий и материалов или отдельные виды продукции и определяют полную техническую характеристику сырья или выпускаемой продукции.

В ОСТах, как правило, определены требования к сырью, материалам и полупродуктам металлургического производства, которые не являются продукцией, пригодной для использования конечным потребителем.

Кроме товарной продукции, получающейся при переработке руд цветных металлов, на предприятиях цветной металлургии получают многочисленные отходы и полупродукты металлургического производства. К ним относятся шлаки, штейны, пыли, газы, агломераты и спеки, кеки, шламы, растворы и другие.

### 5.4.1. Металлы

Металлы являются основным видом продукции металлургического производства. В цветной металлургии, в зависимости от применяемой технологии и состава получающихся металлов, различают черновые и рафинированные металлы.

*Черновыми металлами* называют металлы, загрязненные примесями. В меди и никеле могут присутствовать как вредные примеси, так и ценные элементы – спутники основного металла. Вредные примеси ухудшают характерные для данного металла свойства (электропроводность, пластичность, коррозионную стойкость и т.п.) и делают их непригодными для непосредственного использования. Наоборот, благородные металлы, селен, теллур, германий, индий, висмут и многие другие представляют самостоятельную ценность и их необходимо попутно выделить в соответствующий продукт, что имеет большое экономическое и народно-хозяйственное значение. Черновые металлы обязательно подвергают очистке от примесей – *рафинированию*.

Отраслевой стандарт лимитирует в составе черновой меди суммарное содержание меди и благородных металлов, предельное содержание суммы примесей и ограничивает присутствие сурьмы, мышьяка и висмута и частично никеля.

В тех случаях, когда рафинирование черновых металлов проводят на том же предприятии, где их получают, отраслевые стандарты теряют свое практическое значение. По этой причине, в частности, нет отраслевого стандарта на черновую никель. Его всегда рафинируют на предприятии по месту производства.

#### 5.4.2. Штейны и шлаки медной и никелевой плавки

Сульфидные расплавы играют важную роль в металлургии меди и никеля. Головной пирометаллургической операцией при переработке медного и никелевого сырья, как видно из технологических схем на [рис. 5.3](#), [рис. 5.4](#), [рис. 5.5](#) является плавка на штейн, которая предназначена для расплавления сульфидных руд и концентратов и отделения при этом пустой породы с переводом ее в шлак. При переработке окисленных руд иногда специально осуществляют сульфидирование извлекаемых металлов с тем, чтобы сконцентрировать их в штейне.

Штейн представляет собой сплав сульфидов тяжелых цветных металлов с сульфидом железа, содержащий также некоторое количество растворенных оксидов, главным образом оксидов железа. В большинстве случаев (кроме чисто никелевых штейнов) штейн содержит также благородные металлы, которые с высокой полнотой коллектируются в штейновых расплавах. При проведении плавки в восстановительных условиях получают металлизированные штейны, содержащие, кроме сульфидов, растворенные в них металлы.

В практике цветной металлургии получают медные, медно-никелевые, никелевые и полиметаллические штейны. Они образуются в жидком состоянии и практически не смешиваются с жидкими шлаками, что позволяет отделять их друг от друга отстаиванием. Для успешного разделения штейнов и шлаков необходимо, чтобы разность их плотностей была не менее  $1 \text{ г/см}^3$ . Чем она будет больше, тем быстрее идет отстаивание.

Шлаки медной и никелевой промышленности, как и шлаки других металлургических производств, представляют собой сложный сплав оксидов. Они формируются из оксидов пустой породы исходного сырья и специально вводимых флюсов и служат средой для концентрирования компонентов пустой породы и их отделения от ценных металлов.

Роль шлаков в пирометаллургических процессах очень велика. В шлаковых расплавах протекают важнейшие физико-химические превращения. Вследствие обычно низкого содержания ценных компонентов в исходном сырье и высокого содержания в нем пустой породы пирометаллургия меди и никеля характеризуется высоким выходом шлаков. Так, при шахтной плавке окисленных никелевых руд на штейн выход шлаков достигает 120–130 % от массы переработанной руды.

По этой причине свойства шлака фактически определяют все основные показатели металлургического производства – удельную производительность

металлургических агрегатов, расход топлива или электроэнергии, эксплуатационные затраты и в конечном итоге себестоимость передела.

Помимо коллектирования пустой породы, шлаки в зависимости от характера применяемого пирометаллургического процесса могут служить защитной средой, предохраняющей полученный металл от окисления. В электротермических процессах шлаковые расплавы выполняют функции элементов электрического сопротивления.

В соответствии с законами распределения компонентов между продуктами плавки, жидкие шлаки, контактирующие в ходе процесса со штейнами или черновыми металлами, всегда содержат некоторое количество извлекаемых металлов. Хотя содержание меди, никеля и других сопутствующих металлов в шлаках относительно невелико (0,1–1,5 %), вследствие большого выхода шлаков абсолютные потери ценных компонентов значительны.

Важнейшими оксидами, составляющими основу шлаков медной и никелевой плавки, являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В значительно меньших количествах в них могут присутствовать также  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  и др. В жидких шлаках растворяется значительное количество сульфидов, главным образом  $\text{FeS}$ . В связи с этим в шлаках часто содержится до 2 % и более серы.

Получающийся при плавке шлак должен удовлетворять требованиям технологии, иметь определенные температуру плавления, жидкотекучесть, электропроводность, поверхностное натяжение и так далее.

Физико-химические свойства шлаковых расплавов и их поведение в пирометаллургических процессах оказывают решающее влияние на процессы образования и разделения продуктов плавки. В свою очередь физико-химические свойства шлаковых расплавов являются функцией их химического состава и температуры. К важнейшим физико-химическим свойствам шлаков, имеющим большое практическое значение, в первую очередь следует отнести температуру плавления (плавкость) шлаков, поверхностное натяжение, плотность и вязкость.

### 5.4.3. Газы и пыли

Почти все пирометаллургические процессы, используемые в металлургии меди и никеля, характеризуются образованием больших количеств газов и пылей. Эти два продукта удаляются из печей совместно. Пыли и газы пирометаллургических технологий служат источником загрязнения окружающей среды. Поэтому их улавливание, использование и обезвреживание являются важнейшими проблемами современного металлургического производства.

Отходящие металлургические газы делятся на *технологические*, образующиеся за счет протекания химических реакций, и *топочные*, являющиеся продуктами сжигания топлива. Состав и количество отходящих газов полно-

стью определяются типом перерабатываемого сырья и видом применяемого металлургического процесса.

Основными компонентами технологических газов являются  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  и пары воды. В отдельных металлургических процессах могут выделяться газообразный хлор, мышьяковистые и другие химические соединения. При сжигании топлива преимущественно образуются  $CO_2$ ,  $CO$  и  $H_2O$ . Кроме того, в отходящих газах обязательно присутствуют азот и свободный кислород, которые поступают в избытке с дутьем и за счет подсоса воздуха.

В большинстве случаев отходящие газы покидают металлургический агрегат нагретыми до температуры 800–1 300 °С и более.

Комплексная переработка отходящих газов предусматривает:

- использование ценных компонентов, например  $SO_2$ , для производства серной кислоты, элементарной серы или жидкого сернистого ангидрида;
- использование физического тепла газов для получения пара, горячей воды, подогрева воздуха (дутья) и т.д.
- обезвреживание газов с целью охраны окружающей среды с одновременным использованием содержащихся в них ценных компонентов.

Наибольшую ценность представляют отходящие газы автогенных процессов, содержащие до 80 %  $SO_2$  и нагретые до 1 300 °С и более.

Пыли, образующиеся в металлургических процессах, условно можно классифицировать на грубые и тонкие.

Образование *грубых пылей* связано с выносом газовым потоком мелких частиц перерабатываемой шихты или продукта металлургической переработки. Крупность и количество этих пылей определяются скоростью газового потока и крупностью перерабатываемого материала. Обычно эти пыли имеют размеры от 3–10 мкм до нескольких миллиметров. Химический состав грубых пылей идентичен составу исходного материала, из которого они образовались. Грубые пыли возвращают в оборот или объединяют с продуктами данного процесса.

*Тонкие пыли* образуются преимущественно за счет улетучивания (возгонки) легколетучих компонентов (металлов или химических соединений). Пары, получающиеся при этом, уносятся газовым потоком и при последующем охлаждении газов конденсируются с образованием твердых частиц или жидких капель. Размер частиц тонких пылей, называемых в цветной металлургии возгонами, в момент образования составляет десятые и сотые доли микрометра. Возможно образование более крупных агрегатов за счет коагуляции мелких частиц.

По химическому составу возгоны резко отличаются от исходного материала и обогащены летучими компонентами, например цинком, кадмием, свинцом, германием, индием и другими редкими и рассеянными элементами. Они являются очень ценным сырьем для извлечения этих элементов и обязательно должны подвергаться самостоятельной дальнейшей переработке.

#### 5.4.4. Физические и химические свойства меди и никеля

**Медь** – мягкий, вязкий и ковкий металл красного цвета, легко прокатывается в тонкие листы и вытягивается в проволоку, по электропроводности и теплопроводности уступает только серебру.

Химически металл малоактивен, но при высоких температурах образует соединения с кислородом, серой, галогенами. Температура плавления меди 1083 °С, давление паров при этой температуре незначительно (1,6 Па), а оксиды и сульфиды меди практически нелетучи. Плотность меди 8,92 г/см<sup>3</sup>. В химических соединениях медь одно- и двухвалентна. Причем в продуктах пирометаллургической переработки (штейны, шлаки) она всегда одновалентна, а при окислении этих продуктов устойчивыми являются двухвалентные соединения.

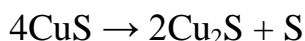
Во влажном воздухе и в присутствии CO<sub>2</sub> на поверхности металла образуется зеленая пленка основного карбоната CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>.

В растворах кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в отсутствие окислителей медь не растворяется. В присутствии окислителей и в кислотах, одновременно являющихся окислителями (HNO<sub>3</sub>, горячая концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), медь растворяется легко. В присутствии кислорода при нагревании медь хорошо растворяется в аммиаке.

При температурах 200–375 °С медь окисляется до черного оксида CuO. Нагревание до температур выше 800 °С образует красно-бурый оксид Cu<sub>2</sub>O:



С серой медь образует два сульфида: сернистую (CuS) и полусернистую (Cu<sub>2</sub>S) медь. Сернистая медь при температурах выше 400–450 °С диссоциирует:



Таким образом, в процессах, протекающих при высоких температурах, устойчивыми могут быть только одновалентные Si<sub>2</sub>O и Cu<sub>2</sub>S. Медь и ее сульфид хорошо растворяют золото и серебро; их попутно извлекают при рафинировании черновой меди.

Медь со многими металлами образует сплавы с разнообразными свойствами: бронзы (Cu, Sn), латуни (Cu, Zn), мельхиор (Cu, Ni, Mn), нейзильбер (Cu, Zn, Ni), константан (Cu, Ni, Mn).

Широко используют соли меди, в частности, медный купорос – CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O применяют для борьбы с сельскохозяйственными вредителями, ряд других солей идет для приготовления красок.

Ценные свойства меди обусловили многочисленные области ее применения. Это электротехника и электроника, машиностроение, транспорт, строительные материалы, химическая промышленность, изделия и приборы бытового назначения, сельское хозяйство.

Распределение по областям применения в развитых странах характеризуется следующими примерными цифрами, %:

электротехника и электроника – 45–55;

транспорт – 5–10;

машиностроение – 10–15;

строительные материалы – 8–10;

химическая промышленность – 5–7;

прочие потребители – до 10.

**Никель** – металл подгруппы железа. Устойчивая его валентность равна двум. Обладает высокой прочностью и пластичностью, хорошо обрабатывается и в холодном и в горячем состоянии. В химическом отношении малоактивен, имеет высокую коррозионную стойкость в агрессивных средах. Заметно окисляется на воздухе при температурах выше 700–800 °С. Температура плавления никеля 1455 °С, кипения – 2900 °С. Плотность литого никеля – 8,8 г/см<sup>3</sup>. С кислородом никель образует два оксида: NiO и Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Последний при нагреве разлагается с образованием Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(NiO·Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). С серой никель образует два сульфида: NiS и Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>; последний наиболее устойчив, температура его плавления 788 °С. Важное значение в производстве никеля имеют карбид (Ni<sub>3</sub>C) и карбонил [Ni(CO)<sub>4</sub>].

Никель относится к основным элементам, добавки которого улучшают свойства стали, в частности, ее прочность и вязкость при повышенной температуре. Сплавы никеля с железом (8–80 % Ni) известны как нержавеющие и жаропрочные. Железо-медно-никелевые сплавы используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей. Никель используют для покрытия (никелирования) других металлов.

Структура потребления никеля в развитых странах иллюстрируется следующими данными, %:

нержавеющие и жаропрочные стали – 30–50;

конструкционные стали – 10–15;

сплавы на никелевой основе – 16–20;

никелирование – 10–18;

чугунное и стальное литье – 10–12;

прочие потребители – 8–10.

Мировое потребление меди составляет в настоящее время более 17 млн т в год. На сегодняшний день самым крупным по запасам меди в России является Уроканское месторождение.

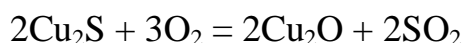
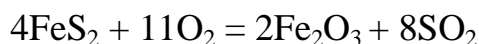
На рынке никеля ведущие страны-производители этого металла, за исключением Японии, не являются его основными потребителями. Мировое потребление никеля в настоящее время составляет более 1,45 млн т в год.

## 6. ПЛАВКА МЕДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ НА ШТЕЙН

Переработку медного и никелевого сырья можно проводить как пирометаллургическими, так и гидрометаллургическими способами. В нашей стране и за рубежом около 85 % от общего выпуска меди и никеля приходится на пирометаллургические процессы, и в ближайшее время эта тенденция вряд ли изменится. К числу пирометаллургических процессов, применяемых при производстве меди и никеля, относятся – окислительный обжиг, различные виды плавок, конвертирование штейнов и в ряде случаев возгоночные процессы.

Пирометаллургическую переработку сульфидных руд и концентратов можно вести двумя путями.

*Первый путь* предусматривает полное окисление всей серы перерабатываемого сырья с помощью предварительного окислительного обжига при одновременном переводе меди и железа в оксидную форму:



Продукт обжига (огарок) далее подвергают селективному восстановлению при полном расплавлении материала – восстановительной плавке. При этом медь восстанавливается до металлического состояния, а железо – в основном до вюстита. Оксиды железа совместно с пустой породой руды и оксидами флюсов образуют шлак, который удаляют в отвал. Этот прием получения меди кажется наиболее простым и естественным, но целый ряд недостатков заставил отказаться от его применения. В настоящее время процесс, близкий к восстановительной плавке, используется лишь для переработки вторичного медного сырья. Важнейшими недостатками этого метода являются:

- при плавке получается очень грязная (черная) медь, содержащая до 20 % железа и других примесей;
- шлаки, находящиеся в равновесии с металлической медью, получаются очень богатые, что снижает извлечение меди в товарную продукцию;
- плавка осуществляется с большим расходом кокса (до 20 % от массы шихты).

*Второй путь*, характерный для современной металлургии меди, предусматривает на промежуточной стадии технологии плавку на штейн с последующей его переработкой на черновую медь.

Плавку на штейн медных руд и концентратов – основной технологический процесс – можно проводить практически любым видом рудных плавок. В современной металлургии для ее осуществления используют отражательные, электрические и шахтные печи, а также автогенные процессы нескольких разновидностей.



## 6.1. Структура пирометаллургического процесса и влияние его отдельных стадий на производительность металлургических агрегатов

Любой пирометаллургический процесс характеризуется одновременным или последовательным протеканием многочисленных физико-химических превращений – элементарных стадий. Наиболее сложным из них по структуре является рудная плавка. При плавке сульфидных руд и концентратов, каким бы методом она не проводилась, важнейшими элементарными стадиями являются:

- 1) нагрев шихты;
- 2) диссоциация неустойчивых химических соединений;
- 3) окисление сульфидов;
- 4) расплавление легкоплавких составляющих шихты с образованием первичных расплавов;
- 5) растворение наиболее тугоплавких компонентов в первичных расплавах;
- 6) разделение продуктов плавки.

Наряду с перечисленными процессами имеют место и другие, например взаимодействие сульфидов и оксидов, разрушение магнетита сульфидами и др.

Скорость и полнота протекания этих процессов зависят от физико-химических свойств компонентов шихты, температуры, интенсивности массо- и теплообмена, а производительность агрегатов в целом определяется скоростью завершения наиболее медленной из элементарных стадий.

*Нагрев шихты* практически полностью лимитируется процессами теплопередачи. Очевидно, нагрев крупных кусков шихты из-за сравнительно низкой теплопроводности шихтовых материалов протекает относительно медленно. Условиями теплопередачи и размерами кусков определяется также в значительной степени начало *термического разложения неустойчивых химических соединений*.

Одним из приемов, обеспечивающих высокие скорости нагрева, является распыление шихты в нагретом до высокой температуры газовом пространстве при высокой степени турбулентности потока. В этом случае мелкая шихта нагревается за считанные доли секунды. Исключительно быстро протекает нагрев шихты также при загрузке ее в расплав, находящийся в состоянии энергичного барботажа. В автогенных процессах, где источником теплоты служат реакции окисления сульфидов концентрата, теплота выделяется непосредственно на поверхности частиц или в ванне расплава, т.е. там, где оно расходуется на процессы плавления. Поэтому нагрев мелких частиц шихты в условиях интенсивного массообмена осуществляется быстро и не лимитирует производительности плавильных агрегатов.

*Окисление сульфидов* кислородом является экзотермическим процессом и протекает на границе раздела фаз. Многочисленные исследования кинетики реакций окисления сульфидов показали, что скорость их протекания зависит от многих факторов: температуры, природы фаз, их физико-химических свойств и агрегатного состояния, крупности сульфидных частиц, размеров поверхности контакта реагентов и т.п.

С момента воспламенения окисление (горение) сульфидов идет очень интенсивно и ускоряется с ростом температуры. Однако скорость гетерогенных процессов, протекающих на границе раздела фаз (твердой, жидкой и газообразной), не может неограниченно расти с температурой, т.к. начинает зависеть от процессов массообмена. Это обусловлено тем, что суммарная скорость в данном случае будет определяться соотношением скоростей собственно химической реакции и подвода реагентов к реакционной поверхности. Таким образом, для обеспечения высоких скоростей окисления необходимы большая реакционная поверхность и интенсивный массообмен.

При правильной организации металлургического процесса окисление сульфидов идет очень быстро. На это указывает высокий коэффициент использования кислорода (95–100 %) в случае окисления сульфидов в конвертерах и в процессе обжига в кипящем слое при очень малом времени пребывания кислорода в слое сульфидного материала. Время прохождения воздуха через слой жидкого штейна в конвертере составляет примерно 0,13 с. Время пребывания кислорода в кипящем слое не превышает 2–3 с.

Экспериментальные и практические данные подтверждают, что собственно химический акт процесса окисления сульфидов при высоких температурах протекает крайне быстро. Поэтому при выборе наиболее рационального метода сжигания сульфидов можно и нужно стремиться не столько к достижению максимальных скоростей окисления, сколько к повышению качественных показателей процесса в целом: получению богатых по содержанию  $SO_2$  газов, высокой степени использования теплотворной способности сульфидов и минимальным потерям металлов с отвальными шлаками.

Конечная цель любого вида плавки – перевод всей перерабатываемой шихты в расплавленное состояние с получением штейна или чернового металла и шлака с их последующим разделением.

Значительные различия в физико-химических свойствах соединений, в первую очередь в их температурах плавления, приводят при нагревании шихты только к постепенному формированию расплава конечного состава. Сначала идет образование *первичного расплава из наиболее легкоплавких компонентов*. Далее в нем *растворяются более тугоплавкие вещества*. Следовательно, процессы штейно- и шлакообразования включают в себя две элементарные стадии: расплавление легкоплавких составляющих шихты и растворение в первичных расплавах более тугоплавких веществ.

Из числа присутствующих в сульфидных шихтах химических соединений наиболее легкоплавкими являются сульфиды (за исключением  $ZnS$ ). При

этом природные сульфидные эвтектики по сравнению с отдельными сульфидами имеют еще меньшие температуры плавления. Поэтому процессы штейнообразования начинаются раньше, чем процессы шлакообразования, и идут с большими скоростями.

Шлакообразование начинается позднее из-за более высоких температур плавления не только свободных оксидов, но и оксидных эвтектик. Образование первичных шлаковых расплавов – процесс достаточно быстрый и скорость его практически совпадает со скоростью нагрева шихты до температуры плавления легкоплавких компонентов. При ограниченных температурах в плавильных агрегатах важное значение имеют процессы растворения тугоплавких оксидов в первичных шлаковых расплавах.

Процессы растворения являются значительно более медленными по сравнению с прямым расплавлением легкоплавких компонентов и лимитируются малой скоростью диффузии.

В реальных условиях растворение твердой фазы в жидком растворителе (при плавке растворителем является первичный расплав) проходит в три этапа: диффузия растворителя к поверхности твердой фазы, химическое взаимодействие реагентов с образованием растворимого соединения и его диффузия в массу раствора. Поэтому конечная скорость шлакообразования существенным образом зависит от гидродинамических условий, т.е. от интенсивности массообмена между компонентами твердой шихты и жидкими продуктами плавки, устраняющей диффузионные сопротивления.

Образование шлаков в металлургических печах начинается, как правило, с получения железосиликатных эвтектик фаялитового состава или более сложных многокомпонентных легкоплавких композиций на основе силиката оксида железа  $FeO$ . В дальнейшем в них растворяются более тугоплавкие оксиды и в первую очередь кремнезем, содержащийся в рудном сырье или вводимый в шихту в качестве кварцевого флюса.

На скорость растворения кремнезема в фаялитовом расплаве наибольшее влияние оказывают интенсивность массообмена, крупность частиц флюса и его реакционная способность.

Возможность значительного ускорения процесса растворения тугоплавких составляющих в первичных расплавах путем интенсивного их перемешивания не вызывает никаких сомнений. Так, автогенные плавки, осуществляемые в барботируемых расплавах, отличаются очень высокими скоростями формирования шлаков. В существующих процессах, в частности при отражательной плавке и плавках во взвешенном состоянии, скорость растворения флюсов может быть увеличена только путем очень тонкого их измельчения и перемешивания расплава в зонах отстаивания.

Таким образом, скорость растворения тугоплавких составляющих (скорость формирования конечного шлака) в отдельных случаях, когда перемешивание расплавов в плавильных печах отсутствует или происходит очень медленно, может существенно влиять на скорость плавки в целом.

Полнота перевода меди и никеля в штейн в значительной степени определяется полнотой восстановления магнетита при его взаимодействии с сульфидами. В ряде случаев целесообразно даже восстанавливать магнетит углеродистыми восстановителями. Процесс восстановления магнетита сульфидами протекает относительно медленно и, хотя он и не определяет общей производительности печи, влияние магнетита на содержание растворенной меди и разделение фаз необходимо учитывать при создании современной технологии и принимать все возможные меры для обеспечения максимально полного его восстановления. Для обеспечения достаточной скорости восстановления магнетита прежде всего необходимо вести процесс при повышенной температуре (не менее  $1\ 300\text{--}1\ 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и энергичном перемешивании расплава газами для снятия диффузионных сопротивлений и снижения парциального давления  $\text{SO}_2$ . Нужно также обеспечить необходимое время контакта шлака с сульфидами. Эти требования наиболее полно реализуются при осуществлении процесса плавления в барботируемых расплавах.

Правильная организация процесса *разделения фаз* создает предпосылки для резкой интенсификации работы плавильных агрегатов и повышения их удельной производительности.

## 6.2. Отражательная плавка медных концентратов

Плавка на штейн является одним из важнейших переделов технологической схемы пирометаллургического способа получения меди. Основная задача передела – максимально высокое извлечение цветных металлов. Современные процессы плавки обеспечивают извлечение до 94–98 % меди.

Применяют следующие процессы плавки на штейн: отражательная плавка сырых (необожженных) концентратов или огарка; плавка в рудно-термических электрических печах; плавка в шахтных печах руды или концентрата после предварительного окускования путем брикетирования или агломерации; процесс «Норанда»; процесс «Мицубиси»; кислородно-факельная плавка (КФП); взвешенная (финская) плавка (Оутокумпу); плавка Ванюкова.

По энергоемкости производство меди находится на третьем месте после производства стали и алюминия ([табл. 6.1](#)).

Энергозатраты ниже в процессах с использованием дутья, обогащенного кислородом, или подогретого дутья.

*Отражательная плавка* – это традиционный способ переработки богатых сульфидных и карбонатных руд, обожженных и необожженных (сырых) флотационных концентратов. В печи перерабатывают также конвертерные шлаки, оборотные пыли. В качестве топлива используют природный газ, мазут, угольную пыль. В мировой практике примерно 35 % меди получают с использованием отражательной плавки.

Таблица 6.1

Энергозатраты металлургической переработки (ГДж/т)  
на получение катодной меди

Процесс	Энергозатраты
Отражательная плавка сырой шихты	35,1
Отражательная плавка огарка	30,9
Электроплавка	42,9
Взвешенная плавка (Оутокумпу)	18,9
Кислородно-факельная планка (КФП)	21,2
«Норанда»	24,0
«Мицубиси»	19,7
ТВРС	23,5

Сущность отражательной плавки сульфидных концентратов и рудной мелочи на штейн заключается в том, что шихта плавится за счет тепла от сжигания углеродистого топлива в газовом пространстве над ванной расплава в печи с горизонтально расположенным рабочим пространством. Шихту при этом загружают на ванну или на откосы вдоль боковых стен печи. Раскаленные топочные газы, проходя над поверхностью ванны и шихты, нагревают их, а также стены и свод, и покидают печь, имея еще сравнительно высокую температуру (выше температуры плавления шлака).

Теплопередача в печи осуществляется в основном за счет лучеиспускания от раскаленных стен, свода и продуктов сгорания (раскаленного факела).

Нагреваясь постепенно до высокой температуры, шихта плавится. Металлы, обладающие высоким сродством к кислороду, при этом концентрируются в оксидном расплаве – шлаке. Медь, никель, благородные металлы и часть железа и серы переходят в сульфидную фазу – штейн. Обладая ничтожной взаимной растворимостью и различной плотностью, продукты плавки при отстаивании разделяются на два слоя. Таким образом, при отражательной плавке происходят перевод основной массы пустой породы в шлак и концентрация ценных компонентов в штейне.

Основной целью отражательной плавки медьсодержащего сырья является *расплавление шихты с получением штейна и шлака*, обеспечивающее максимальный перевод в штейн меди и сопутствующих ценных компонентов (например, золота и серебра), и ошлакование пустой породы.

Загруженная шихта плавится за счет тепла от сжигания углеродистого топлива в горизонтально расположенном рабочем пространстве печи. Шихта и поверхность расплава в печи нагреваются за счет лучеиспускания факелом раскаленных топочных газов и тепловых лучей, отраженных внутренней поверхностью свода. Массообмен в печи несущественен. Передача тепла в слое шихты и расплава происходит за счет теплопроводности.

Шихту загружают вдоль стен печи. При плавке сырой шихты образуются откосы, а при плавке огарка шихта растекается на поверхности шлакового расплава. За счет тепла, излучаемого факелом, происходит сушка мате-

риала, термическая диссоциация высших сульфидов, карбонатов. При повышении температуры плавятся легкоплавкие компоненты шихты, представленные сульфидными и оксидными эвтектиками. Первичный расплав стекает на поверхности откосов, растворяет в себе более тугоплавкие соединения и попадает в шлаковый слой. Начинается разделение шлаковой и штейновой фаз; капли оксидной руды растворяются в шлаке, а капли штейна проходят через слой шлака и образуют самостоятельный слой.

### 6.2.1. Отражательная плавка сырых (необожженных) концентратов

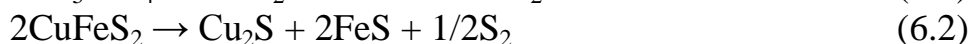
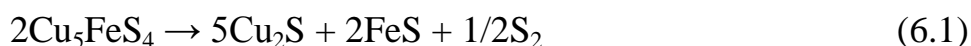
Характер физико-химических превращений между компонентами шихты определяется вещественным составом перерабатываемого материала. Минералогический состав концентратов следующий, %:  $\text{Cu}_2\text{S}$  – 14–20;  $\text{CuFeS}_2$  – 10–45;  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  – 1–26;  $\text{FeS}_2$  – 3–50;  $\text{PbS}$  – 1–2;  $\text{ZnS}$  – 1–10;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1–3;  $\text{SiO}_2$  – 1–25;  $\text{CaCO}_3$  – 0,2–4,0.

В газовом пространстве отражательной печи (по условиям сжигания топлива) содержится минимальное количество свободного кислорода. Поэтому правомерно атмосферу при отражательной плавке в первом приближении рассматривать как нейтральную или слабоокислительную, не оказывающую фактически влияния на десульфуризацию и не участвующую в химических взаимодействиях с шихтой и расплавом.

Химические процессы, протекающие в отражательной печи, можно разделить на четыре группы.

*Первая группа процессов*, протекающих при нагревании шихты в нейтральной атмосфере, включает испарение влаги и реакции термической диссоциации неустойчивых химических соединений – высших сульфидов, карбонатов, гидроксидов и так далее.

Основные реакции термической диссоциации сульфидов медных концентратов описаны уравнениями:



Известняк разлагается по реакции



Сера, выделяющаяся при разложении высших сульфидов, окисляется до  $\text{SO}_2$  за счет кислорода, присутствующего в газовом пространстве печи и поступающего в него главным образом за счет подсосов воздуха через неплотности в кладке.

Скорость разложения минералов при нагревании зависит от ряда факторов, из которых основными являются: крупность частиц шихты, индивидуальные свойства минералов, температура нагрева и парциальное давление паров серы или газов.

Выше 743 °С пирит разлагается при любом давлении паров серы. Высокие температуры в печи способствуют быстрому и полному разложению пирита. Аналогично пириту ведут себя ковеллин, халькопирит и другие высшие сульфиды. Полностью разлагаются при плавке и все карбонаты.

За счет разложения высших сульфидов в газовую фазу переходит значительное количество серы (при разложении пирита и ковеллина удаляется 50 % серы, халькопирита – 25 %). На практике при плавке сырого медного концентрата за счет диссоциации высших сульфидов суммарно выделяется серы примерно 45 % от общего ее содержания в концентрате.

Ко второй группе химических превращений при отражательной плавке относятся реакции взаимодействия ферритов ( $\text{MeOFe}_2\text{O}_3$ ) с сульфидами, которые также сопровождаются удалением серы. Важнейшее значение имеет реакция взаимодействия магнетита с сульфидом железа в присутствии кремнезема:



Аналогично протекают реакции разложения других ферритов. Полнота протекания этих реакций определяет количество как окислившейся серы, так и остаточного магнетита в шлаке и штейне. Энергичное протекание реакции (6.6) начинается при температуре выше 1 200 °С. С повышением температуры скорость и полнота ее протекания существенно возрастают. Восстановлению магнетита сульфидами способствует присутствие  $\text{SiO}_2$  и других кислотных оксидов вследствие снижения активности FeO в шлаке.

Повышение содержания магнетита в шлаке и штейне оказывает вредное влияние на их физико-химические свойства. С увеличением концентрации  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  снижается межфазное натяжение на границе раздела шлак–штейн, возрастает вязкость шлаковых расплавов. Все это приводит к повышенным потерям меди со шлаками. Кроме того, вследствие ограниченной растворимости магнетита как в шлаках, так и в штейнах его накопление в печи в условиях пониженных температур может привести к образованию полурасплавленного промежуточного слоя между шлаком и штейном и образованию магнетитовых настывей и шихтовых перемычек на лещади. Настыви и перемычки загромождают печь, уменьшают объем ванны печи и сокращают время пребывания (отстаивания) шлака, а следовательно, способствуют получению богатых по меди шлаков.

Снижение концентрации магнетита на границе раздела оксидных фаз (шлака и промежуточного слоя) со штейном объясняется интенсивным протеканием на этом участке расплавов реакции (6.6).

Источником магнетита при отражательной плавке сырых концентратов является оборотный конвертерный шлак, который заливают в жидком виде в

отражательные печи. Конвертерный шлак, как правило, имеет меньшую температуру, чем шлак в отражательной печи, и большее содержание оксидов железа. Поэтому он обладает большой плотностью и при заливке в отражательную печь опускается на границу раздела шлака и штейна, участвуя тем самым в образовании промежуточного слоя. Так как температура в этой части печи сравнительно низкая, восстановление магнетита сульфидами протекает медленно и недостаточно полно. Разложение магнетита конвертерного шлака в лучшем случае протекает на 60 %. Распределение магнетита конвертерных шлаков между продуктами плавки таково: переходит в штейн 40 %, в шлак – 40 % и восстанавливается 20 %.

Относительно низкая температура на границе штейна и шлака, где концентрируется основная масса заливаемого конвертерного шлака, малая степень восстановления магнетита и недостаточно благоприятные условия для коалесценции мелкой сульфидной взвеси являются причиной того, что извлечение меди из жидких конвертерных шлаков в отражательных печах сравнительно низкое (60–70 %). Большая степень восстановления магнетита (до 80 %) достигается при переработке твердых конвертерных шлаков.

Все перечисленное выше свидетельствует о том, что переработка жидких конвертерных шлаков в отражательных печах неэффективна и часто является причиной серьезных нарушений их работы. Рациональнее перерабатывать конвертерные шлаки отдельно в специальном процессе.

Таким образом, при отражательной плавке сырых концентратов десульфуризация происходит за счет термического разложения высших сульфидов и за счет взаимодействия ферритов (главным образом, магнетита) с сульфидами, в результате которого удаляется дополнительно 7–10 % серы. Конечная степень десульфуризации при плавке сырых медных концентратов обычно составляет 50–55 %, что является небольшой величиной по сравнению с окислительными плавками.

Низкая степень десульфуризации при отражательной плавке приводит к тому, что отражательные печи выполняют фактически лишь функцию переплавки шихты и перевода пустой породы в шлак. Содержание меди в штейне по сравнению с ее содержанием в концентрате увеличивается незначительно.

Малая степень десульфуризации наряду с большим объемом топочных газов обуславливает также низкое содержание  $SO_2$  в отходящих газах (менее 1,5 %), что в свою очередь затрудняет и сильно удорожает обезвреживание газов и извлечение из них серы в товарную продукцию. При плавке сырых концентратов около 50 % исходной серы теряется безвозвратно.

*Третья группа* химических реакций, протекающих в отражательной печи, это реакции взаимодействия оксидов цветных металлов с сульфидами. Поскольку в необоженных медных концентратах в наибольшем количестве присутствует сульфид железа, взаимодействие именно этого сульфида с оксидами шихты и расплавов будет определяющим. В общем виде взаимодей-



ствие между оксидами и сульфидом железа описывается уравнением обратной реакции:



Эта группа реакций обуславливает распределение металлов между шлаком и штейном. Направление и полнота их протекания определяются разностью в сродстве металлов к сере и кислороду и активностью (концентрацией) продуктов реакции в контактирующих фазах.

Металлы, обладающие большим сродством к кислороду (Si, Ca, Mg, Al и др.), при плавке практически полностью переходят в шлак в форме соответствующих оксидов. В свою очередь, такие металлы, как медь и никель, обладающие повышенным сродством к сере, концентрируются в основном в штейне. Так, медь при высоких температурах обладает большим сродством к сере и меньшим к кислороду, чем железо. По этой причине при наличии сульфидов железа равновесие реакции



практически целиком сдвинуто вправо, и медь в расплавах почти целиком находится в форме сульфида. Лишь при очень богатых штейнах некоторое количество меди может присутствовать в шлаке в оксидной форме за счет обратимости реакции (6.8). Почти так же ведет себя никель. Распределение железа между шлаком и штейном в отражательной печи определяется содержанием его сульфидов и оксидов в исходной шихте. Изменения в распределении железа, которые при этом вносит десульфуризация, невелики. Поэтому единственным путем управления распределением железа между шлаком и штейном, а вместе с этим и содержанием меди в штейне является предварительное окисление сульфида железа перед отражательной плавкой.

*Четвертая группа* процессов охватывает распределение ценных компонентов между продуктами плавки.

Благородные металлы – обязательные спутники меди в рудном сырье (главным образом, золото и серебро) – при отражательной плавке практически полностью концентрируются в штейне. Небольшие потери благородных металлов в шлаках приурочены к механической взвеси капелек штейна.

Распределение ценных спутников зависит от состава концентрата и условий ведения плавки.

Практически все железо, которое было связано с серой, так и остается в сульфидной форме и целиком переходит в штейн. Меняется лишь форма его соединения: в концентрате –  $\text{FeS}_2$ , а в штейне –  $\text{FeS}$ . В результате количество штейна получается высоким, а содержание меди в нем низким – 16–20 %. Для того, чтобы повысить содержание меди, шихту необходимо подвергать предварительному окислительному обжигу.

## 6.2.2. Окислительный обжиг медных концентратов

Обжиг в металлургии меди используют при переработке высокосернистых бедных по меди концентратов и руд. Цель обжига состоит в удалении части серы и окислении некоторого количества железа для перевода их оксидов в шлак при последующей плавке. В шихту обжига, как правило, вводят флюсующие добавки (кварц, известняк) для получения шлака выбранного состава. При обжиге решаются и другие задачи: получение газов, пригодных для получения серной кислоты, усреднение, разогрев шихты (быстрее плавится).

Окислительный обжиг проводят при температурах 800–900 °С. При температурах 600–650 °С в продуктах обжига образуются сульфаты:



Эта реакция нежелательна, т.к. приводит к снижению десульфуризации. Верхний предел температуры ограничен условиями образования жидкой фазы, что недопустимо при обжиге в печах кипящего слоя. В общем виде процесс горения сульфидов описывается уравнением



Процесс обжига включает следующие стадии: нагрев и сушка шихты, диссоциация высших сульфидов, воспламенение и горение сульфидов.

Нагрев материала и удаление влаги происходит за счет теплопередачи от горячих газов и за счет тепла экзотермических реакции окисления. При достижении температуры 350–400 °С начинаются процессы диссоциации высших сульфидов и их воспламенения по реакциям (6.1)–(6.4).

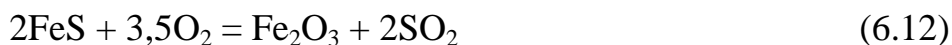
Выделяющиеся пары серы окисляются и сгорают в атмосфере печи:



Сульфиды начинают окисляться при достижении температуры их воспламенения – температуры, при которой количество выделяющегося тепла становится достаточным для начала интенсивного горения всей массы обжигаемого материала. Другими словами, процесс начинает протекать в автогенном режиме.

Температура воспламенения определяется физико-химическими свойствами сульфидов и размером частиц. Чем меньше размер частиц, тем ниже температура воспламенения сульфида.

Основными реакциями окисления являются следующие реакции:





Преимущественно окисляются сульфиды железа из-за большего сродства железа к кислороду и меньшему к сере, чем у меди.

Вследствие большего сродства меди к сере она снова сульфидируется по обменной реакции (6.8).

Следовательно, пока в шихте есть сульфид железа, оксида меди в огарке не должно быть.

Продуктами окислительного обжига являются огарок, пыль и газы. В огарке отсутствуют высшие сульфиды, он состоит из смеси низших сульфидов и оксидов. Основные химические соединения в огарке следующие:  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Может быть небольшое количество сульфатов.

Основным способом обжига медных концентратов является [обжиг в кипящем слое \(КС\)](#). Сущность обжига в КС состоит в продувке слоя шихты восходящим потоком воздуха или обогащенного кислородом дутья со скоростью, обеспечивающей «кипение» материала. При определенной скорости дутья сыпучий материал приобретает свойства жидкости: подвижность, текучесть, принимать форму и объем вмещающего сосуда.

При увеличении скорости дутья объем сыпучего материала резко увеличивается, шихта принимает взвешенное состояние; это приводит к интенсивному пылевыносу.

Обычно пылевынос составляет 50–80 % от массы исходной шихты.

Обжиг в КС – высокопроизводительный процесс, конструкция обжиговых печей проста, процесс легко механизуется и автоматизируется. Отходящие газы содержат 12–14 %  $\text{SO}_2$ ; их используют для производства серной кислоты.

Основные технико-экономические показатели обжига медных концентратов в печах КС следующие:

производительность по шихте – 1 000–1 100 т/сут;

десульфуризация – 50–60 %;

температура обжига – 870–890 °С;

пылевынос – 60–80 %;

содержание  $\text{SO}_2$  в газах – 12–14 %.

Технологические схемы с окислительным обжигом имеют ограниченное распространение, а с развитием и внедрением автогенных процессов области использования обжига сокращаются.

### 6.2.3. Отражательная плавка обожженных концентратов

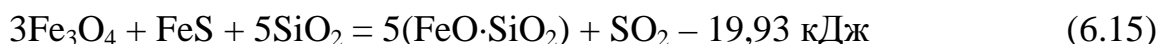
Особенности плавки огарков по сравнению с плавкой сырых концентратов связаны с предварительным нагревом материала при обжиге, тщательным перемешиванием компонентов шихты и изменением ее химического и фазового состава. Перевод части сульфидов железа в процессе обжига в ок-

сиды позволяет управлять составом и количеством получающегося при плавке штейна.

При переработке горячего огарка встречаются с некоторыми специфическими трудностями. Они обусловлены высокой температурой огарка, агрессивностью горячих сернистых материалов по отношению к металлам, газонасыщенностью огарка и выделением  $SO_2$  в атмосферу цеха во время транспортировки огарка. Во время этой операции желательно одновременно сохранить температуру огарка и предотвратить возможную загазованность цеха.

При загрузке огарка малыми порциями на поверхность шлака нагрев его осуществляется частично за счет теплоты, аккумулированной расплавом. В этом случае он успевает расплавиться и перегреться до загрузки следующей порции шихты. При этом в поверхностном слое ванны формируется шлаковый расплав, отвечающий среднему его составу в печи.

Различия в химизме протекания процессов при плавке огарка и сырого концентрата объясняются их химическим и минералогическим составом. Высшие сульфиды (пирит, халькопирит и др.) практически отсутствуют в огарке, в связи с этим доля серы, переходящей в газовую фазу за счет их разложения, при плавке огарка незначительна. В то же время реакции взаимодействия высших оксидов железа и ферритов с сульфидами получают значительное развитие:



Объясняется это как более высоким их содержанием в шихте (в огарке и конвертерном шлаке) и лучшим контактом сульфидов и оксидов, так и более высокими температурами в области протекания реакций. При плавке сырой шихты магнетит, поступающий в том числе и с конвертерным шлаком, в значительной мере опускается на границу шлака со штейном. При плавке огарка основное количество магнетита поступает с шихтой и восстанавливается на поверхности расплава, где температура более высокая. Это обуславливает более высокую степень восстановления магнетита шихты (до 80 %) по сравнению с восстановлением магнетита конвертерного шлака (около 20 %).

Общее количество серы, переходящей в газовую фазу при плавке обожженной шихты, составляет 25–30 %, т.е. ниже, чем при плавке сырой шихты. Однако доля окислившихся низших сульфидов железа по реакции (6.8) оказывается при этом выше. По тем же причинам, несмотря на большее суммарное содержание высших оксидов железа в шихте и конвертерном шлаке, содержание магнетита в отвальном шлаке ниже, чем при плавке сырой шихты. Невосстановленным остается преимущественно магнетит, поступающий с жидким конвертерным шлаком. Поэтому задачи отдельной переработки конвертерного шлака или его предварительного восстановления перед заливкой в отражательную печь остаются актуальными и при плавке огарка.

Включение в технологическую схему процесса обжига существенно влияет на поведение и распределение ценных спутников. Чем больше степень десульфуризации при обжиге и чем более богатым получается штейн,

тем больше цинка переходит в шлак. Это позволяет перерабатывать в отражательных печах шихту с более высоким содержанием цинка и затем извлекать его из шлаков. При плавке огарка увеличивается переход редких элементов (In, Ge, Ti) в шлак. Отсутствие специальной переработки шлаков приводит к их безвозвратным потерям.

#### 6.2.4. Конструкция отражательной печи

Внутренние размеры [отражательных печей](#) (рис. 6.1): длина 28–35 м, ширина 6–10 м, высота 4,0–4,5 м, площадь пода 180–350 м<sup>2</sup>.

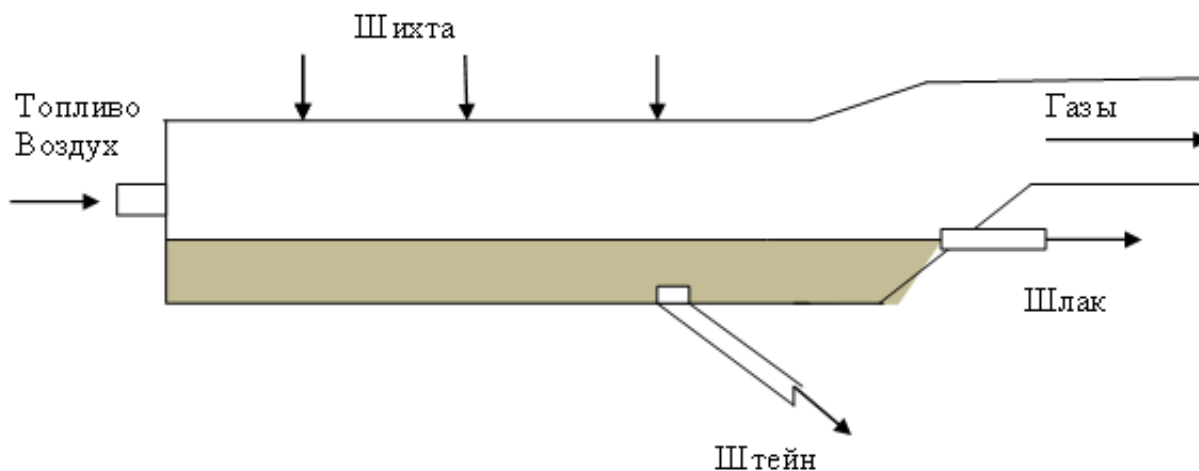


Рис. 6.1. Схема отражательной печи

Печь состоит из фундамента, стен, подины (лещади), свода, каркаса, устройства для загрузки шихты и выпуска продуктов плавки, а также горелок (форсунок) для сжигания топлива. Продукты горения отводятся через газопровод (аптейк).

*Фундамент* (основание печи) изготавливают из литого шлака, бетона, кирпича или бутового камня, заключенных в сплошную железобетонную обвязку. Основание фундамента заглубляют ниже уровня промерзания почвы и ставят на прочном грунте, не имеющем выхода грунтовых вод. Верхняя часть фундамента для удобства транспорта расплавов поднята выше нулевой отметки на 3–4 м.

*Стены печей* выкладывают из хромомagneзитового, магнезитового или магнезитохромитового кирпича непосредственно на фундаменте. В верхней части печи они имеют толщину 0,5–0,6 м, а у лещади 0,75–1,0 м. Срок службы стен отражательных печей в значительной степени зависит от способа загрузки шихты и ее качества. При плавке сырой шихты вдоль боковых стен печи образуются устойчивые шихтовые откосы, которые защищают огнеупорную кладку от быстрого разрушения.

Стойкость стен из огнеупорного кирпича можно повысить наружными или закладными кессонами, устанавливаемыми обычно на уровне зеркала расплавленной ванны.

*Лещадь печи* покоится на фундаменте. Ее изготавливают либо наварной из кварцевого песка, либо полностью из динасового кирпича в виде обратного арки. Общая толщина лещади – 0,6–1,5 м.

Ответственным элементом конструкции отражательных печей является *свод*. Он может быть арочным, подвесным и распорно-подвесным.

Динасовый арочный свод применяют лишь при небольшой ширине печи (до 6–8 м). Арку свода набирают секциями длиной 3,7–7,5 м. Секции опираются на пятовые кирпичи, закрепленные в швеллерных балках с обеих сторон печи, которые удерживаются общим каркасом. Между отдельными секциями свода при его кладке оставляют температурные швы шириной 50–75 мм, компенсирующие тепловое расширение огнеупорных кирпичей свода.

При большой ширине печи прочность арочного свода мала и он может разрушиться под действием собственной массы. Поэтому для широких отражательных печей применяют только подвесные или распорно-подвесные своды.

Подвесной свод делают плоским или трапециевидным. Для монтажа свода на несущих конструкциях каркаса печи устанавливают швеллерные балки, к которым с помощью тросов подвешивают кирпичные блоки. Подвесные своды позволяют производить их горячие ремонты без остановки печи путем замены прогоревших блоков.

Распорно-подвесной свод так же, как и подвесной, собирают из отдельных блоков, подвешенных на металлических арках дугообразной формы. Такой свод набирают отдельными дугами из хромомagneзитового и магнезитохромитового кирпича. Преимуществами распорно-подвесного свода являются сохранение арки из тяжелого огнеупорного кирпича при любой ширине печи и хорошая его герметичность.

Горелки (форсунки) для сжигания топлива в количестве 4–8 штук устанавливают в окнах передней торцевой стены печи с наклоном 3–5 ° к ванне; крайние горелки разворачивают к центру печи. Горелки желательно устанавливать на независимых опорах, чтобы тепловое расширение печи не изменяло направление факела.

Топочные газы отводятся из заднего конца печи по газоходу большого сечения (аптейку) и направляются под котлы-утилизаторы для использования тепла. Газы, выходящие из печи, имеют температуру 1 200–1 250 °С и выносят с собой до 70 % тепла, выделяющегося при сжигании топлива. Использование тепла газов резко повышает конечный тепловой КПД отражательной плавки и является обязательным условием экономичной работы отражательных печей.

Наиболее распространенное топливо для отражательных печей – природный газ. Для повышения светимости пламени в горелках распыляют мазут. Воздух для сжигания топлива подогревают до 200–400 °С и обогащают до 28–30 % кислородом. Максимальные температуры (1 500–1 550 °С) разви-

ваются на расстоянии 8–10 м от передней стенки. Это плавильная зона. В конце печи температура не превышает 1 250 °С. Тепловой КПД печи из-за высокой температуры отходящих газов и большого их объема низкий (~30 %).

Отходящие газы содержат 0,8–1,5 % SO<sub>2</sub>. Содержание меди в штейне колеблется от 20 до 60 % и зависит в основном от состава шихты, поскольку регулировать состав штейна невозможно.

Шлака образуется в 1,1–1,5 раза больше, чем штейна. Состав шлака, %: 30–46 SiO<sub>2</sub>; 32–46 FeO; до 15 CaO; до 12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ниже приведены основные технико-экономические показатели отражательной плавки:

Показатели	Сырая шихта	Огарок
Удельная производительность, т/м <sup>2</sup> · сут шихты	3–5	5–8
Расход условного топлива, %	18–22	14–16
Извлечение меди в штейн, %	95–98	93–94

Отражательная плавка имеет ряд недостатков: низкая удельная производительность; высокий расход топлива; низкий тепловой КПД; трудности утилизации бедных серосодержащих газов; высокий расход огнеупоров.

### 6.3. Электроплавка медных и медно-никелевых концентратов Особенности тепловой работы электропечи

Электроплавка отличается от других пирометаллургических процессов источником энергии для осуществления физико-химических превращений. Необходимая для проведения процесса температура поддерживается за счет тепла, получаемого путем преобразования электрической энергии в тепловую.

Наибольшее распространение в металлургии меди и никеля получили [рудно-термические печи](#), в которых выделение тепла происходит при протекании тока через слой шлака, обладающего высоким удельным сопротивлением. Такие печи применяются при переработке сульфидных медно-никелевых руд, плавке медных концентратов с повышенным содержанием кремнезема, в процессе электротермического обеднения шлаков.

#### 6.3.1. Электроплавка медных концентратов

В электрических печах кусковая и необоженная шихта плавает в шлаке. При загрузке свежей шихты значительная доля ее погружается в расплав, что полностью исключает применение шихты с содержанием влаги. При погружении холодной влажной шихты в расплав на ней со всех сторон быстро намерзает корочка шлака. По мере нагревания в замкнутой полости шихты начинает испаряться вода и давление ее паров возрастает до тех пор, пока не

произойдет взрыв. Особенно опасны случаи, когда неравномерно подмываемый откос шихты переворачивается. По этой причине шихта перед электроплавкой должна быть тщательно высушена.

Однако сушкой можно ограничиться лишь в случае плавки богатых концентратов. Поскольку десульфуризация в электрических печах мала, то при плавке бедных концентратов получается большое количество бедных штейнов, что в последующем сильно увеличивает нагрузку на конвертеры и затраты на конвертирование. Поэтому концентраты перед плавкой часто подвергают обжигу.

Перед электроплавкой можно применять обжиг в кипящем слое, агломерирующий обжиг или грануляцию с последующей сушкой и обжигом гранул. В медной промышленности для подготовки шихты к плавке в электрических печах применяют только обжиг в печах КС. Обжиг в кипящем слое относительно прост, обладает высокой производительностью, однако его применение неизбежно сопровождается повышенными потерями металлов со шлаками, что нежелательно.

Химизм электрической и отражательной плавки одинаков. Принципиальное отличие электроплавки состоит в том, что шихта в печи плавится за счет джоулева тепла, выделяющегося при пропускании электрического тока через шлаковый расплав. Перед плавкой сырье нуждается в сушке. Для плавки медного сырья используют шестиэлектродные печи (рис. 6.2). Электроды самоспекающиеся диаметром 1,2 м. Внутренняя ширина печи – 5,5–8,0 м, длина – 20–28 м, высота 4,0–5,5 м. Мощность электропечного трансформатора от 32 до 60 МВт. В зависимости от мощности печи можно проплавлять до 1 500 т шихты в сутки.

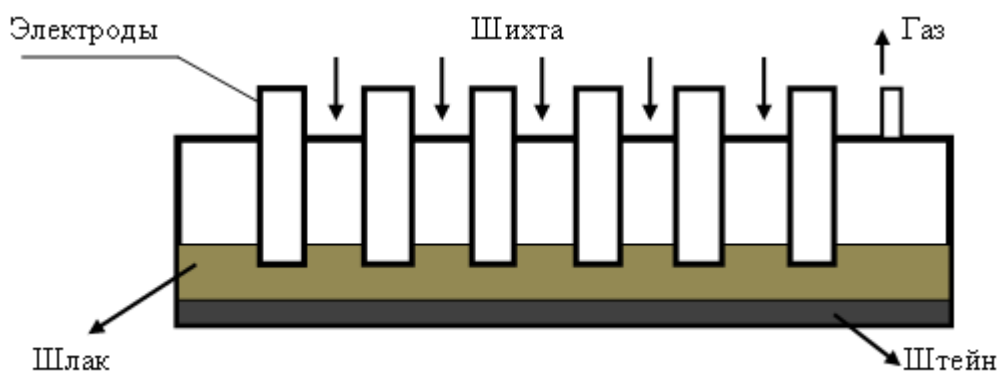


Рис. 6.2. Схема шестиэлектродной рудно-термической печи

Загрузку шихты осуществляют через отверстия в своде печи. Штейн и шлак выпускают через шпуровые отверстия, расположенные в противоположных сторонах печи. Высота ванны шлака достигает 18 м, штейна – 0,6–0,8 м.

Удельная производительность электрических печей выше, чем производительность отражательных печей, и достигает 13 т/м<sup>2</sup> в сутки. Температура под сводом печи 550–600 °С, объем отходящих газов невелик. Газы содержат 6–8 % SO<sub>2</sub> и пригодны для переработки в сернокислотном цехе. Теп-



ловой коэффициент полезного действия электропечей не менее 70 %; за счет токовой нагрузки температуру расплава легко регулировать, и, следовательно, есть возможность перерабатывать тугоплавкую шихту с минимальными добавками флюсов. Как следствие, для электроплавки характерен невысокий выход шлака и меньшие абсолютные потери с ним металлов. Расход электроэнергии при электроплавке медных концентратов зависит от их состава и влажности и колеблется от 380 до 550 кВт·ч/т шихты.

Электропечи целесообразно использовать для тугоплавких концентратов, богатых медью и бедных по сере в районах с дешевой электроэнергией. Доля электроплавки в общем объеме производства меди не превышает 5 %.

### 6.3.2. Электроплавка медно-никелевых концентратов

Медно-никелевые концентраты проходят ряд подготовительных операций, включающих сушку, обжиг и спекание. Иногда концентраты сушат, окатывают на чашевых грануляторах и полученные окатыши обжигают на агломерационных машинах. При обжиге в газы удаляется до 40–50 % серы.

Агломерация, или спекание сульфидных медно-никелевых богатых руд и концентратов, осуществляется за счет тепла, выделяющегося при окислении сульфидов. На практике с целью получения более прочного агломерата и увеличения металлизации штейна при последующей плавке в шихту спекания добавляют небольшое количество коксовой мелочи.

Основными процессами агломерирующего обжига являются: сушка шихты, термическое разложение высших сульфидов (пирротина, халькопирита, пентландита), окисление части сульфидов железа, расплавление легкоплавких компонентов шихты и ее спекание при охлаждении расплавленной фазы.

За счет тепла окисления сульфидов и горения коксовой мелочи и слое шихты развиваются температуры 1 100–1 200 °С.

Для агломерации используют ленточные машины с площадью всасывания 50 и 75 м<sup>2</sup>. Производительность их составляет 12–15 т/м<sup>2</sup>·сут. Извлечение цветных металлов в агломерат составляет 98,5%. Состав агломерата, %: 5–6 Ni; 3,5–4,0 Cu; 8,8–11,5 S; 30–35 Fe; 14–17 SiO<sub>2</sub>.

Прогрессивным способом укрупнения медно-никелевых концентратов является их скатывание в гранулы диаметром 8–15 мм на чашевых грануляторах. Полученные гранулы подвергают термическому упрочнению на [ленточной агломерационной машине](#).

Плавку медно-никелевых руд и концентратов можно осуществлять в отражательных печах; теория и практика этого процесса аналогичны плавке медных концентратов. Однако при содержании в сырье более 10 % MgO отражательная плавка малопродуктивна и требует большого расхода топлива.

На отечественных заводах для плавки медно-никелевой шихты используют электроплавку в рудно-термических печах. Химизм протекающих процессов образования штейна и шлака не отличается от таких процессов при отражательной плавке и электроплавке медных концентратов.

Ванна расплава в рудно-термической печи состоит из двух слоев. Высота верхнего шлакового слоя составляет 1 700–1 900 мм, а нижнего штейнового – 600–800 мм. Плавление шихты происходит за счет тепла, выделяемого непосредственно в шлаковом расплаве при пропускании через него электрического тока. Ток подводится с помощью трех или шести угольных электродов, концы которых погружены в шлак на 300–500 мм.

Электрическая энергия преобразуется в тепловую двумя путями. Большая часть тепла выделяется на границе электрод–шлак, где вследствие образования газового слоя возникают микродуги, остальная часть – в шлаковом расплаве, который служит проводником тока с высоким электрическим сопротивлением. Максимальный перегрев шлака происходит вблизи электродов. Шлак разогревается до 1 450 °С и выше, что дает возможность перерабатывать тугоплавкие шихты и получать шлаки с повышенным содержанием оксида магния (до 24 %). Отпадает необходимость добавок большого количества флюса (известняка).

Жидкими продуктами электроплавки являются штейн и шлак. Штейн выделяют из печи с температурой 1 100–1 150 °С; его состав, %: 7–16 Ni; 7–12 Cu; 0,3–0,5 Co; 47–55 Fe; 23–27 S.

Шлак представляет собой сплав оксидов кремния  $\text{SiO}_2$ , железа  $\text{FeO}$ , магния  $\text{MgO}$  и алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Температура шлака колеблется в интервале 1 250–1 400 °С; это отвалный продукт, содержащий, %: 0,07–0,11 Ni; 0,06–0,10 Cu; 0,03–0,04 Co; 41–45  $\text{SiO}_2$ ; 24–30  $\text{FeO}$ ; 10–22  $\text{MgO}$ ; 5–12  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3–5  $\text{CaO}$ .

Электропечные газы образуются за счет термической диссоциации сульфидов (десульфуризация 10–20 %), карбонатов и горения углеродистых составляющих шихты и электродов.

Небольшой объем отходящих газов определяет невысокий пылевынос – всего 0,4–0,5% от массы твердой шихты. Пыль улавливают в пылевых камерах и электрофильтрах и возвращают в плавку.

Для плавки используют прямоугольные печи, чаще с шестью самоспекающимися электродами диаметром 1200 мм. Площадь пода печей – 120–180 м<sup>2</sup>, удельная мощность – 100–325 кВт·А/м<sup>2</sup>.

Некоторые технико-экономические показатели электроплавки приведены ниже:

- удельный проплав – 8–10 т/м<sup>2</sup>·сут;
- расход электроэнергии – 570–820 кВт·ч/т шихты;
- извлечение в штейн никеля – 94–97 %
- извлечение в штейн меди – 94–96 %;
- извлечение в штейн кобальта – 75–80 %.

### 6.3.3. Особенности тепловой работы электропечи

Отражательная плавка характеризуется малым тепловым коэффициентом полезного действия, большим выходом топочных газов, малой эффективностью и в ряде случаев невозможностью переработки тугоплавких материалов. Все это послужило основанием для изыскания новых, более эффективных методов нагрева шихты. Одно из возможных решений – использование для нагрева электрической энергии. Электроплавка для переработки медных руд и концентратов использовалась на Алавердском и Джезказганском горно-металлургических комбинатах, а также на десяти зарубежных предприятиях.

Электропечь для плавки сульфидных рудных материалов представляет собой тепловую ванну, состоящую из двух расплавленных слоев (шлака и штейна) и погруженных частично в шлаковый расплав шихтовых куч (откосов) твердой шихты. Плавление шихты в печи происходит за счет электроэнергии, преобразуемой в теплоту. Такая печь называется рудно-термической.

Рудно-термическая печь работает на трехфазном переменном токе. Электрический ток напряжением до 750–800 В и силой до 30 кА подводится к печи при помощи трех или шести угольных (графитовых) электродов, погруженных в слой шлака. Преобразование электрической энергии в тепловую в рудно-термической печи происходит частично в газовой фазе (через электрические микродуги) и частично в жидкой (через сопротивление расплава). Телом электрического сопротивления в печи служит шлаковый расплав, а электрическая дуга возникает в газовой прослойке на границе раздела шлака с погруженными в него электродами.

Напряжение между электродами зависит от силы тока и сопротивления слоя шлакового расплава и микродуг:

$$U = I \cdot [(R_1 + R_2)_{\text{шл}} + R_{\text{мд}}], \quad (6.16)$$

где  $U$  – вторичное напряжение на трансформаторе, В;  $I$  – фазовая сила тока, А;  $R_{\text{шл}}$  – сопротивление слоя шлака, Ом;  $R_{\text{мд}}$  – сопротивление микродуг, Ом.

Наиболее экономична работа рудно-термической печи при максимальном напряжении на трансформаторе и минимальном значении рабочего тока. Регулировать это соотношение на практике можно только изменениями сопротивления электрической цепи.

Сопротивление шлака зависит от его температуры, состава и толщины слоя шлакового расплава (длины проводника). Замыкание силовых линий (электрической цепи) в шлаке может происходить по двум направлениям. В первом случае оно происходит через слой шлака по направлению от электрода к электроду ( $R_1$ ), т.е. по схеме «треугольник». Второй возможный путь электрического тока осуществляется по схеме «звезда», т.е. от электрода через шлак к слою штейна ( $R_2$ ).

Сопротивление  $R_1$  при неизменном конструктивном расстоянии между электродами и прочих постоянных условиях (составе шлака, его температуре

и т. д.) можно увеличить только загрузкой неэлектропроводной шихты в межэлектродное пространство. В этом случае нижнюю поверхность шихтовых куч ток будет вынужден огибать по слою электропроводного шлака, увеличивая тем самым путь прохождения.

Сопротивление  $R_2$  определяется толщиной шлака в подэлектродном пространстве, а при постоянной его величине – глубиной погружения электродов. Минимальное возможное заглубление электродов в шлаковый расплав (250–300 мм) предотвращает дуговой разряд на штейн, обладающий очень высокой электропроводностью. При работе на глубокой шлаковой ванне это расстояние можно держать большим, т.е. увеличивать  $R_2$ , что положительно скажется на вторичном напряжении трансформатора.

Напряжение на трансформаторе, затрачиваемое на преодоление сопротивления микродуг, определяется глубиной погружения электрода в шлак. Чем она будет большей, тем большей по площади будет газовая прослойка на границе раздела электрод–шлак и тем, следовательно, большей будет величина  $R_{мд}$ .

Работа рудно-термической печи фактически характеризуется одновременным замыканием силовых электрических линий на «треугольник» и на «звезду». Распределение электрического тока по этим схемам определяется регулировкой рабочего режима печи.

Доля электрической энергии, которая выделяется на уровне погружения электродов в шлаковую ванну, определяет практическую температуру шлака и штейна. Чрезмерное заглубление электродов (приближение их к поверхности штейна) ведет к перегреву штейна и создает угрозу прорыва жидкотекучего штейна через подину печи. Если количество теплоты, выделяющейся в нижней части ванны, будет недостаточным, произойдет охлаждение штейна, что может привести к образованию подовых настывлей и нарушению нормальной работы нижней части печи. Таким образом, расстояние между электродами не может выбираться произвольно и приниматься чрезмерно большим. Оно должно согласовываться с глубиной шлаковой ванны, глубиной погружения электродов и расстоянием их до штейна.

Распределением температур можно в какой-то степени управлять, меняя глубину погружения электродов. Оно зависит также от температуры плавления шлака и его вязкости. Ограничений по температуре плавления шлака при электроплавке практически нет.

Возможность плавки тугоплавких шихт (например, шихт с высоким содержанием оксида магния) является важным достоинством электроплавки. Отсутствие ограничений по температуре плавления шлака и его перегрева позволяет работать при малом расходе флюсов и меньшем выходе шлака, что создает предпосылки для снижения потерь металлов. Естественно, при увеличении температуры возрастает расход электроэнергии.

Теплота, необходимая для плавления в электропечи, передается шихте от перегретого шлака. При этом шихта соприкасается с готовым сформированным шлаком. Плавление, по сути дела, сводится к нагреву и растворению компонентов шихты в готовом шлаке.

Работу печи целесообразно вести при более высоком напряжении на ванне. Это связано с меньшими потерями тока в короткой сети и поэтому более экономично. При необходимости одновременно работать с большим заглублением электродов целесообразно вести плавку на шлаки с большим удельным сопротивлением, т.е. на более кислые (42–45 %  $\text{SiO}_2$ ) с низким содержанием  $\text{FeO}$ . Увеличение основности шлака приводит к повышению электропроводности шлаковых расплавов.

Потери теплоты при электроплавке меньше, чем при отражательной плавке, главным образом за счет отсутствия топочных газов. Тепловой коэффициент полезного действия электроплавки составляет 70 % (30 % при отражательной плавке). Однако если электроэнергия поступает от тепловых станций, то необходимо учитывать и коэффициент полезного действия электростанций. В этом случае преимущества электроплавки уже не будут столь разительны, если к тому же учесть, что тепло отходящих газов отражательных печей может и должно быть использовано для получения электроэнергии.

При рациональном использовании вторичных энергоресурсов и прежде всего теплоты отходящих газов тепловой коэффициент полезного действия отражательной плавки может быть более высоким, чем при электроплавке.

## 6.4. Шахтная плавка сульфидного медного сырья

Шахтную плавку в цветной металлургии используют для переработки кусковых материалов (20–100 мм) в производстве меди, никеля, свинца и т.д.

В зависимости от типа процесса, протекающего в печи, различают окислительную, восстановительную, восстановительно-сульфидирующую плавки.

Выбор способа плавки зависит от вида сырья и последующих методов переработки конечных продуктов.

Наиболее характерные виды шахтной плавки:

в металлургии меди – пиритная; полупиритная; медно-серная (усовершенствованная пиритная); восстановительная (для плавки окисленных руд, вторичного сырья, катодной меди);

в металлургии никеля – восстановительно-сульфидирующая.

Шахтные печи работают по принципу противотока – шихта и топливо загружаются сверху и опускаются вниз, раскаленные газы, выполняющие роль окислителя или восстановителя пронизывают шихту снизу вверх.

### 6.4.1. Устройство шахтной печи

Шахтная печь представляет собой плавильный агрегат с вертикальным рабочим пространством (рис. 6.3). Шихту готовят из руды, флюсов, оборотов и кокса. Ее загружают периодически (колошами). В нижнюю часть печи через фурмы вдувают воздух. Топливо и сульфиды сгорают в области фурм и здесь развиваются наиболее высокие температуры (1 350–1 550 °С). Это «фокус» печи.

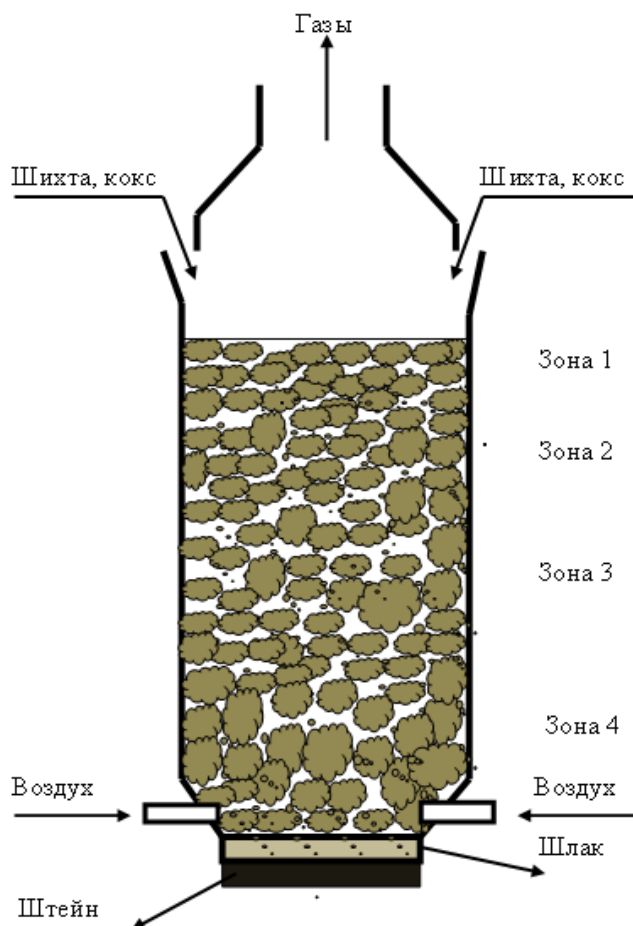


Рис. 6.3. Схема шахтной печи

За счет тепла, выделяющегося в «фокусе» печи, шихта плавится и образуются продукты плавки – штейн, шлак и газы. Штейн и шлак стекают во внутренний горн печи, а затем для отстаивания (разделения) в наружный горн.

По мере плавления столб шихты опускается вниз, а на ее место загружают новые порции. Горячие газы, образующиеся в «фокусе» печи и выше, пронизывают столб шихты и прогревают ее. Теплообмен между газами и шихтой осуществляется противотоком, что обеспечивает высокий коэффициент использования тепла (до 85 %).

Современная шахтная печь имеет в горизонтальном сечении прямоугольную форму, а в поперечном – сужение к области фурм.

Длина шахтной печи может быть практически любой. В практике медеплавильных заводов применялись шахтные печи длиной от 2,5 до 26,5 м. Чаще всего в медной промышленности используют печи длиной от 4 до 15 м.

Длина шахтных печей, площадь сечения в области фурм, а также число печей определяются масштабами производства и необходимостью обеспечения стабильной работы предприятия. Предпочтительно иметь несколько печей для возможности организации их ремонта без остановки всего цеха. Чрезмерная длина печи может привести к различным нарушениям в работе на отдельных участках по длине печи. Это существенно затруднит управление работой печи и снизит технико-экономические показатели.

Выбор ширины печи определяется параметрами дутья и газопроницаемостью (крупностью) шихтовых материалов. Обычно ширина шахтных печей медной плавки в области фурм составляет 1,2–1,5 м, а на уровне загрузки – 1,5–2,0 м. Применение очень узких печей (менее 1,0–1,2 м) часто приводит к зависанию шихты и образованию «сводов». Широкие печи не продуваются на всю ширину, в результате чего в центре печи накапливается по всей высоте слой более холодной непроплавленной и непродуваемой шихты. Этот объем практически не участвует в плавлении.

Высота шахтных печей медной плавки от лещади (пода) до колошника при высоте столба шихты 4–5 м составляет 6–8 м. Печи установлены на невысоких колоннах (домкратах), укрепленных на бетонном фундаменте высотой 3–6 м от нулевой отметки. Это обеспечивает передачу расплавов самотеком от печи через отстойный горн до сбора штейна в ковшах, а шлака – в шлаковозных чашах или на грануляцию. На опорных колоннах печи уложены чугунные лещадные плиты, на которых покоится лещадь печи. Лещадь и стенки внутреннего горна изготовлены из огнеупорного кирпича.

Шахта печи собрана из отдельных кессонов, связанных между собой болтами. Для герметизации межкессонных щелей в них закладывают асбестовую прокладку. Высота шахты печи соответствует высоте кессонов. Торцевые кессоны устанавливаются вертикально, а боковые – наклонно под углом 5–7° с таким расчетом, чтобы ширина печи на колошнике была в 1,2–1,3 раза больше, чем в области фурм. Наклонные кессоны замедляют скорость опускания шихты и снижают скорость движения газов, что способствует более полному протеканию химических реакций и процессов теплообмена.

Кессоны представляют собой коробки, сваренные из котельного железа. Толщина внутренней (огневой) стенки кессона – 10–20, наружной – 8–10 мм. Толщина слоя циркулирующей в кессоне воды составляет 100–120 мм. Для придания кессону дополнительной жесткости внутри него приваривают ребра из неравномерного уголка.

При плавке медных руд и концентратов шлак и штейн из шахтной печи выпускают в передний горн совместно через сифонное устройство, состоящее из небольшого выпускного кессона и водоохлаждаемого желоба с порогом. Выпускной кессон отлит из меди, обладающей очень высокой теплопроводностью. В тело кессона залит трубчатый змеевик, по которому циркулирует вода. В нижней части кессона имеется шпуровое отверстие диаметром 150 мм, через которое продукты плавки сначала поступают в желоб, также выполненный из литой меди с залитым змеевиком. Выпускной желоб служит сифонным затвором, для чего в передней части желоба набит порог из огнеупорной массы. Высотой порога регулируют уровень расплава в печи – он несколько ниже, чем в сифоне. Разность уровней определяется давлением печных газов. Сифонное устройство позволяет осуществлять непрерывный выпуск расплава, не допуская выбивания газов через шпур в атмосферу цеха даже при значительном их давлении в печи.

Выпускной желоб установлен таким образом, что уровень верхнего края сливного порога находится на 200–300 мм ниже уровня фурм. Это снижает вероятность заливки фурм при неполадках в работе печи.

В переднем горне продукты плавки расслаиваются по плотности: штейн опускается вниз, а шлак, оставаясь вверху, непрерывно по желобу стекает в ковш. Штейн выпускают через шпуровые отверстия периодически в зависимости от потребности конвертерного цеха.

Передний горн имеет сплошной кожух из листового железа с наружным каркасом. Внутри горн футерован хромомagneзитовым кирпичом. Размеры горна зависят от производительности печи. По данным заводской практики, емкость переднего горна для средних и крупных печей составляет 5–9 м<sup>3</sup> на 100 т суточного проплава печи.

Непрерывный выпуск расплава позволяет повысить производительность печей, облегчить их эксплуатацию и снизить потери меди со шлаками.

Фурмы установлены на обеих продольных сторонах печи. Число фурм на печи и их диаметр определяются количеством подаваемого в печь воздуха и скоростью его истечения из фурм. Расстояние между центрами фурм изменяется в пределах 280–420 мм.

Для отвода газов и загрузки шихтой печь оборудована колошниковым устройством шатрового типа. Оно представляет собой кирпичную шахту, выполненную в железном каркасе и опирающуюся на горизонтальные, обычно кессонированные балки, которые в свою очередь опираются на вертикальные колонны, установленные по четырем углам печи. Нагрузка от промежуточных балок передается на кессонированные балки с помощью колонн, расположенных на расстоянии 1,0–1,5 м друг от друга. Шахта колошника перекрыта арочным сводом с отверстиями для отвода газов.

#### 6.4.2. Восстановительная шахтная плавка

Восстановительную плавку используют для переработки окисленного или вторичного сырья (медный, латунный лом, стружка, шлаки литейные и рафинировочные). Это богатое по меди сырье, содержащее 30–80 % Cu. В этих материалах есть типичные для медных сплавов компоненты: цинк, олово, свинец, никель, алюминий. Плавку ведут на шлак состава, %: 22–26 SiO<sub>2</sub>; 36–44 FeO; 8–12 CaO.

В шихте нет сульфидов. Поэтому расход кокса составляет не менее 15 % от массы загружаемого материала. Небольшую долю в приходе тепла составляют экзотермические реакции окисления железа, алюминия, цинка. Главный продукт плавки – черная медь. В ней содержится, %: 86–90 меди; 3–6 цинка; 1–3 олова; 2–3 свинца; 0,5–1,0 никеля; 1–2 железа. Извлечение в черную медь составляет 97% меди; 12–15% цинка; по 60–65 % олова и свинца. Газ подвергают тонкой очистке в рукавных фильтрах и получают товарные возгоны (60–70 % Zn), подвергаемые самостоятельной переработке.

Удельный проплав достигает 80–90 т в сутки на квадратный метр сечения печи в области фурм.

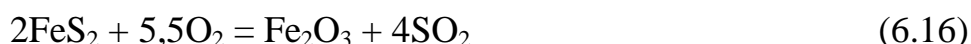


### 6.4.3. Окислительная шахтная плавка

В окислительной атмосфере шахтной печи перерабатывают сульфидные руды или концентраты в виде брикетов или агломерата.

Процессы окисления сопровождаются сложными промежуточными реакциями взаимодействия сульфидов не только с кислородом дутья, но и с продуктами их окисления (сульфатами и оксидами).

При низких температурах сульфиды железа окисляются до сульфатов, а при температуре выше точки воспламенения по реакции с образованием магнетита:



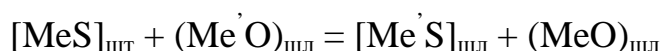
Окисление моносульфидов типа PbS, ZnS описывается общей схемой:



Дальнейшие процессы окисления протекают в расплаве:



Реакции обмена между сульфидами и оксидами



начинаются в твердых фазах и продолжаются в расплавах.

В области внутреннего или наружного горнов происходит раслаивание на штейн и шлак, и устанавливается равновесие между сульфидом извлекаемого металла в штейне и оксидом шлакуемого металла в шлаке.

**Пиритная плавка** пригодна для переработки высокосернистых руд, содержащих более 75% пирита (около 40–42 % серы). Такой материал теоретически может плавиться без топлива. Тепло выделяется при окислении пирита и халькопирита. Теплотворная способность высокосернистой шихты составляет 5 000–6 000 кДж/кг (1 кг FeS энергетически эквивалентен 0,2 кг кокса).

Поскольку в этом процессе теплота получается в основном за счет сжигания пирита, он получил название «пиритная плавка».

Температура в фокусе печи находится в прямой зависимости от степени десульфуризации. Чем больше сульфидов окисляется в печи, тем больше

выделяется теплоты на единицу массы руды и тем выше температура. Необходимо, чтобы практически вся теплота при этом выделялась в фокусе печи.

Основная трудность на пути решения этой задачи состояла в различии температур плавления сульфидов и компонентов пустой породы. Сульфиды, обладая более низкой температурой плавления, расплавлились в первую очередь и, будучи высоко подвижными в жидком состоянии, быстро стекали вниз и уходили из зоны окисления (области фурм). Малое время пребывания жидких сульфидов в зоне реакции не позволяет получать необходимую десульфуризацию, а следовательно, и выделять достаточное для плавления количество теплоты. Осуществлять окисление сульфидов в твердом состоянии в верхних горизонтах печи также было не рационально, поскольку при этом теплота в значительной мере терялась бесполезно с отходящими газами и ее не хватало в зоне плавления.

Задача состояла в том, чтобы сжечь жидкие сульфиды в минимальном объеме (фокусе печи) и получить в нем возможно более высокую температуру, превышающую температуру плавления шлака. При этом необходимо было решить, каким образом улучшить взаимодействие жидких сульфидов с кислородом дутья при их протекании через возможно малый объем плавильной зоны.

Решение было найдено весьма оригинальное. В печи создавали надфурменные настывы, которые удерживали слой, состоящий из кускового кварца и известняка, так называемую «кварцево-известковую насадку». Капли расплава, медленно перетекая с куска на кусок, относительно долго оставались в зоне насадки. За это время успевало окислиться необходимое количество сульфидов и полностью использовался кислород дутья. Вся теплота от окисления выделялась при этом в сравнительно малом объеме печи, что позволяло получать достаточно высокую температуру и расплавлять компоненты пустой породы.

При шахтной плавке имеет место противоточное движение шихты и газов. Загружаемая шихта поступает в зону наиболее низких температур. В зоне 1 (рис. 6.3) при температуре 300–750 °С прежде всего происходит ее высушивание. При дальнейшем нагреве может начаться разложение неустойчивых соединений – гидроксидов, высших сульфидов и т.д.

Большая часть гидроксидов теряет воду при 400–500 °С. Из высших сульфидов наиболее легко разлагается ковеллин  $\text{CuS}$ . Его диссоциация начинается уже при температуре 450 °С. Разложение пирита и халькопирита протекает при несколько более высоких температурах.

Температура в зоне 1 превышает температуру воспламенения сульфидов. Однако горение сульфидов в верхних горизонтах не происходит из-за отсутствия здесь свободного кислорода. По этой же причине выделяющаяся при разложении высших сульфидов элементарная сера окисляется лишь над поверхностью шихты за счет кислорода воздуха, подсасываемого на колошнике. Присутствующие в шихте высшие сульфиды в верхних горизонтах печи не будут разложены полностью. Этот процесс тормозится скоростью прогрева шихты и эндотермическим тепловым эффектом реакций диссоциации

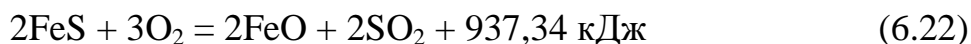
высших сульфидов. Прогрев шихты идет медленно, и пирит в крупных брикетах и нерастрескивающихся кусках руды за время пребывания его в печи не успевает разложиться даже при относительно высоких температурах (900 °С). Для обеспечения высокой степени разложения пирита и быстрого прогрева шихты необходимо использовать кусковую руду или брикеты небольшой крупности (40–50 мм).

В зоне 2 (температура 750–850 °С) продолжают нагрев шихты и диссоциация сульфидов и начинаются процессы разложения более прочных соединений, в частности карбоната кальция.

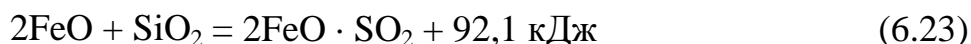
В зоне 3 с температурой в пределах 900–1 150 °С при нормальном протекании процесса и правильной подготовке шихты завершаются процессы диссоциации неустойчивых химических соединений и шихта нагревается до температур плавления сульфидов и легкоплавких шлаковых эвтектик.

Расплавившиеся в зоне 3 сульфиды стекают на насадку, где происходит их окисление в жидком состоянии. Это зона 4. Она получила название зоны окислительного плавления. В ней развиваются температуры до 1 250–1 300 °С.

Во время пребывания расплава в зоне насадки используется кислород дутья и обеспечивается стехиометрия реакции



Оксид железа, взаимодействуя с кварцем, формирует легкоплавкий железистый шлак:



При пиритной плавке неизбежно переокисление железа:



Конечное содержание магнетита определяется степенью его взаимодействия с сульфидными в присутствии кварца:



Тугоплавкие компоненты шихты ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , пустая порода), поступая на насадку, постепенно растворяются в первичных железистых шлаковых расплавах.

Образовавшиеся в зоне 4 жидкие продукты плавки собираются в нижней части шахтной печи, откуда через сифонное устройство они направляются в передний горн для разделения и отстаивания.

При оценке потерь металлов со шлаками при пиритной плавке, как и при плавках любого другого вида, необходимо учитывать условия образования мелкой сульфидной взвеси, условия их коалесценции и переход меди в шлак в виде истинного раствора. С учетом механизма плавления шихты ус-

ловия образования мелкой сульфидной взвеси при пиритной плавке имеют свои особенности. Окисление жидких сульфидов протекает в тесном контакте с кварцем, а в зоне высоких температур и со шлаком. При таком механизме окисления сглаживается разница составов между первичным расплавом, образующимся при окислении сульфидов, и конечным составом шлака. Образующиеся оксиды железа сразу же взаимодействуют с кварцем или растворяются в готовом шлаке. При этом необходимо учитывать, что при перетекании расплава по насадке осуществляются тесный контакт штейна со шлаком, их перемешивание, промывка шлака крупными каплями штейна, что способствует укрупнению мелких сульфидных включений.

Содержание растворенной меди в шлаках, как известно, в наибольшей степени зависит от концентрации в них магнетита. Шлаки пиритной плавки неизбежно содержат повышенное его количество. Это связано с резко окислительной атмосферой в зоне плавления.

Совокупное влияние окислительной атмосферы, состава шлака и низкой температуры расплава обуславливает повышенное количество растворенной в шлаке меди (до 0,3 %). Однако общее содержание меди в шлаке при пиритной плавке при том же составе штейна оказывается даже несколько ниже, чем при отражательной плавке, и составляет 0,35–0,45 %. Причиной получения бедных шлаков является значительно меньшее количество мелких сульфидных включений. Отделение же крупных капель штейна от шлака происходит достаточно быстро и полно. Время отстаивания расплава при шахтной плавке обычно составляет 3,5–5,0 ч, тогда как при отражательной плавке оно достигает 16–17 ч.

Увеличение времени отстаивания во внешних отстойниках до 6,0–6,5 ч дает небольшой эффект по обеднению шлаков.

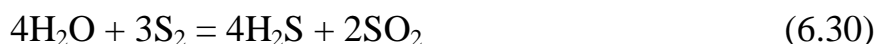
Шлаки пиритной плавки содержат, %: 28–33 SiO<sub>2</sub>; 60–65 (FeO + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); 3–5 CaO; 0,35–0,45 Cu. Содержание меди в штейне 28–33 %.

Из-за отсутствия богатых колчеданных руд пиритная плавка потеряла свое практическое значение, но она явилась прототипом современных автогенных процессов, и на ее основе были разработаны полупиритная и медно-серная плавки.

*Медно-серная плавка* представляет собой пиритную плавку высокосернистых руд в комбинации со специальной обработкой печных газов с целью получения серы в элементном состоянии. Исходную сульфидную руду (брикетированный концентрат) в смеси с кварцевым флюсом и коксом (10–12 % от массы шихты) плавят в [герметизированной шахтной печи](#). Шахтная печь по высоте имеет дополнительную восстановительную зону, расположенную между подготовительной и окислительной зонами.

В зоне окислительного плавления высокая температура развивается за счет основной реакции пиритной плавки ([6.22](#)) и частичного сжигания кокса. Кислород дутья расходуется полностью в области фурм, и избыток кокса сохраняется над фурмами.

В восстановительной зоне протекают следующие реакции:



Реакции (6.28)–(6.30) нежелательны, т.к. они снижают выход элементной серы и обуславливают образование токсичных соединений.

Печные газы, содержащие  $\text{S}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ , при температуре 500–550 °С отводятся в газосборник, где происходит грубое обеспыливание. Тонкая очистка от пыли проводится в электрофильтрах, откуда газы поступают в контактные камеры.

В контактных камерах в присутствии катализатора (смесь пенобетона, высокоглиноземистого цемента, гидроксида алюминия, алюминиевой пудры, известковой пульпы) протекают следующие реакции:



Эти реакции завершаются образованием элементной серы.

Затем газы поступают в холодильник, где их охлаждают до температуры 127–137 °С, пары серы конденсируются, расплав серы направляется на склад готовой продукции. Общее извлечение серы достигает 85 % от содержания в шихте.

Чтобы избежать окисления паров серы, печь герметизируют и поддерживают в ней избыточное давление.

Наличие восстановительной зоны предопределяет невысокую степень десульфуризации, поэтому при медно-серной плавке получают бедные штейны (4–11 % Cu). В газы переходит 80 % серы. Удельный проплав печи – 35–45 т/м<sup>2</sup> в сутки.

Стены шахтной печи собирают из кессонов. В области фурм ширина печи 1,4 м (определяется упругостью дутья), длина печей 4–12 м, высота до 7 м.

Штейны медно-серной плавки бедные, поэтому их подвергают сократительной плавке.

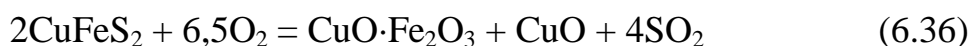
Сократительная плавка ведется по схеме полупиритного процесса.

**Полупиритную плавку** проводят, если в шихте недостаточно сульфидов для автогенности плавки, а недостаток тепла компенсируют добавкой кокса (5–12 %). В результате плавка ведется на более кислых шлаках (36–38 % SiO<sub>2</sub>), снижаются потери меди со шлаками, удается плавить более тугоплавкие руды, уменьшить расход флюса. Увеличение количества вдуваемого воздуха (по сравнению с пиритной плавкой) позволяет повысить производительность печи в 2–3 раза, до 60–120 т/(м<sup>2</sup>·сут).

В фурменной зоне развиваются температуры 1 400–1 450 °С, она заполнена массой раскаленного кокса и тугоплавкими компонентами шихты. Здесь формируется шлак, который, стекая в подфурменную зону, растворяет тугоплавкие оксиды.

Раскаленные газы, содержащие CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, обеспечивают нагрев шихты и плавление сульфидов. В верхних горизонтах печи при 600 °С происходит термическое разложение ковеллина, гидроксидов, карбоната магния, начинается диссоциация пирита и халькопирита. Содержание SO<sub>2</sub> в отходящих газах составляет 4–8 %.

При полупиритной плавке в окислительной атмосфере верхней зоны печи происходят следующие взаимодействия:



В зоне окислительного плавления идет расплавление легкоплавких компонентов шихты и формирование шлака.

Основными процессами являются окисление сульфидов железа и ошлакование его оксидов при фильтрации их через слой коксокварцевой постели.

При полупиритной плавке получают штейны, содержащие 25–30 % меди, 40–45 % железа (в том числе 4,5–5,5 % металлического), 23% S. Извлечение меди в штейн – 85–87 %. Шлаки содержат, %: 30–32 SiO<sub>2</sub>; 45–60 FeO; 10–15 CaO; 0,3–3,5 Cu. Расход кокса 5–12 % массы шихты, степень десульфуризации – 60–75 %; пылевынос составляет 8–9 % от массы шихты; удельный проплав – 60–120 т/м<sup>2</sup> в сутки.

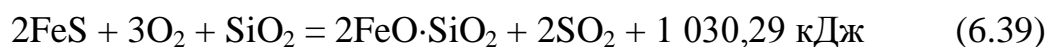
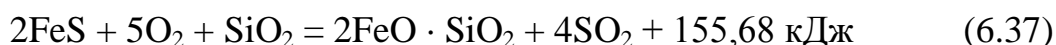
Шахтная плавка – интенсивный и сравнительно дешевый процесс. Конструкция печей проста, расход огнеупоров низкий, расход топлива невысокий. Применение шахтной плавки ограничено отсутствием кускового рудного сырья и низкой степенью комплексности его использования.

## 6.5. Автогенные процессы плавки сульфидных концентратов

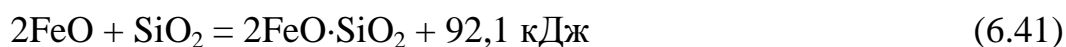
При выборе технологии переработки сульфидного сырья предпочтение, несомненно, должно быть отдано автогенным или полуавтогенным процессам, использующим теплоту от сжигания сульфидов для плавления шихты. Использование теплоты горения сульфидов позволяет устранить или, по крайней мере, резко сократить затраты посторонних источников тепловой энергии (электроэнергию или углеродистое топливо) на нагрев и плавление шихты.

Важным достоинством автогенных процессов является также возможность получения при плавке богатых по содержанию  $\text{SO}_2$  газов, которое зависит при прочих равных условиях от метода устранения дефицита теплоты – подогрева дутья или обогащения его кислородом.

В основе любого автогенного способа плавки сульфидных концентратов лежат экзотермические реакции окисления сульфидов шихты и в первую очередь сульфидов железа, а также реакции шлакообразования:



Реакции (6.37) и (6.38) фактически протекают в две стадии. Вначале происходит окисление сульфидов железа с образованием оксида  $\text{FeO}$ , который в дальнейшем при наличии хорошего контакта с кварцем и достаточно высокой температуре ( $> 1\,250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) взаимодействует с ним по реакции



Несоблюдение указанных условий ведет к неизбежному переокислению  $\text{FeO}$  до магнетита по реакции



Насыщение шлаковых расплавов магнетитом – процесс нежелательный, т.к. это ведет к повышению вязкости шлаков и увеличению механических потерь меди. При благоприятных условиях значительное количество  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  может быть разрушено по реакции



В реальных условиях даже в присутствии сульфидов железа неизбежно и окисление сульфида меди по реакции:



Ошлакование  $\text{Cu}_2\text{O}$  совместно с частичным растворением в шлаковых расплавах  $\text{Cu}_2\text{S}$  определяет электрохимические потери меди в шлаках.

Автогенные плавки по своей сущности являются окислительными процессами. При их проведении степень десульфуризации можно регулировать в любых заданных пределах, изменяя соотношение между количеством перерабатываемого материала и дутья в единицу времени. Это позволяет в широких интервалах варьировать состав получаемых штейнов вплоть до непосредственного получения черновой меди.

Тепловая работа печей автогенных плавок характеризуется тем, что температура отходящих газов превышает температуру плавления шлаков и составляет более 1 200–1 250 °С. Это обуславливает большие потери с газами теплоты, в результате чего при любом виде автогенной плавки флотационных концентратов обнаруживается значительный ее дефицит. Недостаток теплоты в автогенном процессе может быть компенсирован действием нескольких факторов.

Дополнительная теплота для процесса может быть получена *за счет предварительного подогрева дутья* или *путем сжигания в печи некоторого количества углеродистого топлива* (полуавтогенный режим). Необходимая температура подогрева дутья определяется количеством сульфидов, которое может быть окислено по условиям технологии. Как правило, достаточно подогреть воздушное дутье до 500–600 °С.

Уменьшение статей расхода теплоты в тепловом балансе достигается *при использовании воздуха, обогащенного кислородом*, или чистого технологического кислорода. Снижение содержания в дутье балластного азота приводит к уменьшению количества отходящих газов и, следовательно, к уменьшению тепловых потерь с ними. Содержание кислорода в дутье при котором происходит «замыкание» теплового баланса автогенной плавки, также зависит от содержания серы в шихте и необходимой степени десульфуризации. Обычно полной автогенности плавки достигают при содержании кислорода в дутье в пределах 50–70 %. Дальнейшее обогащение дутья кислородом может оказать неблагоприятное термическое воздействие на конструкцию печи и увеличить потери теплоты с отходящими газами в результате их перегрева.

Обогащение дутья кислородом в настоящее время обходится дороже, чем подогрев дутья, особенно если для этого используют вторичную теплоту металлургических агрегатов. Однако обогащение дутья кислородом приводит к резкому повышению содержания в газах  $\text{SO}_2$ .

Максимальное содержание  $\text{SO}_2$  при воздушном дутье составляет около 15 %, тогда как при дутье на чистом технологическом кислороде оно может



быть повышено до 80 %. При этом резко снижается количество отходящих газов.

Эти два фактора способствуют сокращению капитальных и эксплуатационных затрат на строительство газового тракта, систем пылеулавливания и установки по утилизации серы.

Уменьшение количества образующихся при автогенной плавке газов приводит к пропорциональному уменьшению количества получаемого пара и энергии. Недопустим при этом как большой избыток теплоты, так и ее недостаток. В то же время при получении из газов серной кислоты наибольший эффект достигается при содержании в дутье 35–40 % кислорода.

Возможным вариантом устранения дефицита теплоты при автогенном ведении процесса плавки может быть *одновременное обогащение дутья кислородом* до 30–40 % и его *подогрев* до 250–400 °С.

Применительно к флотационным концентратам автогенные металлургические процессы могут быть организованы несколькими различными способами, как в технологическом, так и аппаратурном отношении. По технологии эти процессы в первую очередь отличаются методом сжигания сульфидов, которые можно сжигать в распыленном (взвешенном) состоянии в газовой фазе (в факеле) или в расплавах.

При плавках во взвешенном состоянии мелкие сульфидные концентраты сжигают в факеле, образуемом при горении сульфидов шихты, подаваемой в раскаленное пространство печи через специальные горелки вместе с дутьем. За счет теплоты, выделяющейся при горении сульфидов, расплавленная шихта нагревается и плавится непосредственно в факеле. Образовавшиеся при этом капли расплава падают на поверхность шлаковой ванны, находящейся в отстойной камере, где и происходит расслаивание шлака и штейна.

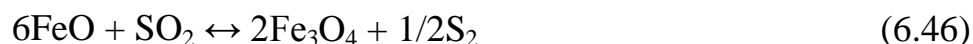
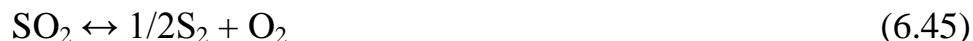
При плавке, осуществляемой в расплаве, шихта загружается на поверхность бурлящей ванны и захватывается ею. Плавление шихты происходит за счет физической теплоты расплава и сводится к расплавлению легкоплавких компонентов и растворению более тугоплавких в уже готовом расплаве. При этом устраняется стадия образования первичного железистого расплава, что уменьшает вероятность образования мелкой сульфидной взвеси.

Скорость растворения тугоплавких составляющих в расплаве зависит от температуры и интенсивности его перемешивания. От интенсивности перемешивания зависит также скорость, с которой происходит укрупнение мелкой сульфидной взвеси.

Окисление сульфидов может осуществляться при подаче дутья как в слой штейна, так и в шлако-штейновую эмульсию. Последний способ обладает многими преимуществами и является предпочтительным.

Сложности в организации автогенных процессов возникают в связи с необходимостью, с одной стороны, создания окислительной среды и использования дутья, обогащенного кислородом, или технологического кислорода для получения газов с высоким содержанием  $\text{SO}_2$ , а с другой, – получения шлаков с минимальным содержанием магнетита. Даже в отсутствии свобод-

ного кислорода увеличение содержания  $\text{SO}_2$  в газах повышает их окислительный потенциал, что обусловливается протеканием реакций:



Реакции (6.45)–(6.47) приводят к возрастанию равновесного содержания магнетита в шлаках, а следовательно, к повышению содержания меди в шлаках. Именно поэтому все автогенные процессы, в которых шлак находится в контакте с газовой фазой, характеризуются повышенным содержанием магнетита. Выходом из этого положения является отделение шлака от воздействия газовой фазы и приведение его в равновесие со штейном. Это достигается заменой горизонтального движения шлака в печи и выпуском его с поверхности расплава на вертикальное – сверху вниз – с выпуском шлака из нижней части ванны. Поскольку равновесие между газовой фазой и расплавом устанавливается медленнее, чем между шлаком и штейном, в глубинных частях расплава даже при работе на чистом кислороде могут быть получены шлаки с более низким содержанием магнетита. Естественно, температура процесса плавки при этом должна быть достаточно высокой (не ниже 1 250–1 300 °С).

Плавку в расплаве проводят при энергичном барботаже газами и высоких температурах, поэтому к стойкости аппаратуры предъявляются очень жесткие требования. Единственным путем создания надежной долговечной аппаратуры является использование гарнисажных печей, когда для конструктивных элементов печи, и прежде всего в барботируемой зоне, используют охлаждаемые элементы, на внутренней рабочей поверхности которых образуется гарнисаж из расплава.

Гарнисаж может быть образован как из штейна, так и из шлака. Однако вследствие высокой теплопроводности штейна и низкой температуры его плавления для образования штейнового гарнисажа необходимо обеспечивать очень интенсивный отвод теплоты, что, кроме резкого увеличения тепловых потерь, достаточно сложно в конструктивном отношении и ненадежно. Необходимо иметь в виду, что работа со штейном в зоне барботажа исключает применение обычных охлаждающих агентов, содержащих воду, в связи с опасностью прогорания кессонов и возникновения взрыва при контакте влаги со штейном.

Подача дутья с высоким содержанием кислорода или чистого кислорода в слой штейна приводит к резкому локальному повышению температуры в фурменной зоне, что практически делает невозможным создание надежной, долговечной аппаратуры. Использование кислородного дутья при непосредственном окислении штейна возможно лишь при применении верхних непогруженных фурм, работа которых отличается очень низкой эффективностью.

Перечисленные выше обстоятельства показывают, что в зоне барботажа предпочтительной является работа со шлаковой ванной. В этом случае на кессонах образуется надежный шлаковый гарнисаж, уменьшаются тепловые потери и полностью исключается опасность взрыва даже в случае использования в качестве охлаждающего агента воды.

Образование шлакового гарнисажа при автогенной плавке сульфидного сырья в расплавах возможно, однако только в том случае, когда окисление сульфидов осуществляется в шлако-штейновой эмульсии. С этой целью боковые фурмы печи необходимо поднять над подиной на значительную высоту (1,5–2,0 м). При высоком расположении фурм крупные капли штейна, образующиеся в результате укрупнения частиц в фурменной зоне, быстро оседают в слое шлака. В результате в надфурменной зоне остается шлако-штейновая эмульсия, содержание штейна в которой не превышает 10–15 %. В этом случае в шлако-штейновую эмульсию можно подавать дутье с любой степенью обогащения вплоть до чистого технологического кислорода. Зона высоких температур при таком методе подачи дутья растягивается, перегрева расплава не происходит. При глубокой подфурменной зоне и выпуске шлака из нижнего слоя он по мере движения сверху вниз непрерывно промывается крупными каплями штейна, что способствует захвату случайно увлеченных мелких включений сульфидной фазы и восстановлению магнетита.

При оценке технологии важное значение имеют требования к качеству подготовки шихты. Предпочтение должно быть отдано процессам, в которых можно перерабатывать как мелкую, так и кусковую шихту с повышенной влажностью (до 6–8 %).

Требования к подготовке шихты непосредственно связаны с методами загрузки. При осуществлении плавки в расплаве шихту можно загружать непосредственно на поверхность расплава или вдувать под слой расплава. В последнем случае она должна быть тонко измельчена и хорошо высушена. Естественно, это требует дополнительных затрат на ее подготовку и сопряжено с повышенными механическими потерями мелких сухих материалов в виде пыли. Для уменьшения пылеобразования желательно мелкую шихту грузить на поверхность расплавленной ванны с влажностью до 6–8 %. При загрузке на поверхность можно использовать и кусковой материал (руды, флюсы, обороты) крупностью до 50 мм. Это также удешевляет подготовку шихты и снижает пылевынос.

Процессы, осуществляемые в расплавах, обеспечивают высокое извлечение сопутствующих ценных спутников. Ряд ценных спутников (S, Se, Te, Re и др.) извлекается в газы и возгоны еще в зоне окислительного плавления. Особенно высоко их извлечение будет при непосредственном получении черновой меди, когда степень десульфуризации при плавке становится близкой к 100 %.

## 6.6. Плавка во взвешенном состоянии в атмосфере подогретого дутья и технологического кислорода

Плавкой во взвешенном состоянии называют процессы, при осуществлении которых мелкие сульфидные концентраты сжигают в факеле, образующемся при горении сульфидов шихты, подаваемой в раскаленное пространство печи через специальные горелки вместе с дутьем. За счет теплоты, выделяющейся при горении сульфидов, распыленная шихта нагревается и плавится. Образовавшиеся капли падают на поверхность шлакового расплава, находящегося в отстойной камере, где происходит расслаивание штейна и шлака.

Среди автогенных процессов, осуществляемых во взвешенном состоянии, наибольшей известностью пользуются кислородно-взвешенная плавка (КВП), плавка на подогретом дутье и КИВЦЭТ-процесс.

### 6.6.1. Плавка во взвешенном состоянии на подогретом дутье

Из основных разновидностей плавки во взвешенном состоянии плавка на подогретом дутье ([финская плавка](#)) является наиболее отработанным технологически и аппаратурно автогенным процессом. Этот вид плавки в промышленном масштабе был впервые осуществлен в 1949 г. финской фирмой «Оутокумпу» на заводе «Харьявалта». В настоящее время эту технологию используют более 30 заводов во многих странах мира для переработки медных, никелевых и пиритных концентратов.

[Печь для плавки во взвешенном состоянии](#) включает в себя три основных узла ([рис. 6.4](#)): вертикальную цилиндрическую плавильную камеру (шахту), горизонтальную отстойную зону для разделения шлака и штейна и газоход (аптейк) с котлом-утилизатором.

Плавку осуществляют на подогретом от 200 до 900–1 000 °С воздушном дутье или на дутье, обогащенном кислородом до 30–50 %. Используют и комбинированное дутье.

На своде шахты установлены шихтовые горелки, обеспечивающие горение сульфидной шихты в вертикальном факеле. Перед подачей в печь шихту подсушивают в барабанных и [трубчатых сушилках](#) до влажности 0,2 %.

Шихто-воздушная смесь из горелки поступает в раскаленное подсводное пространство плавильной шахты, где сульфиды воспламеняются. За время падения сульфидные частицы успевают в должной степени окислиться, а легкоплавкие сульфиды и железистые силикаты – расплавиться.

Процесс плавления начинается с прогревания частиц, которые при малых размерах достаточно быстро нагреваются до температур, равных

550–650 °С. При этих температурах начинают интенсивно протекать реакции диссоциации высших сульфидов, идущие с поглощением теплоты:

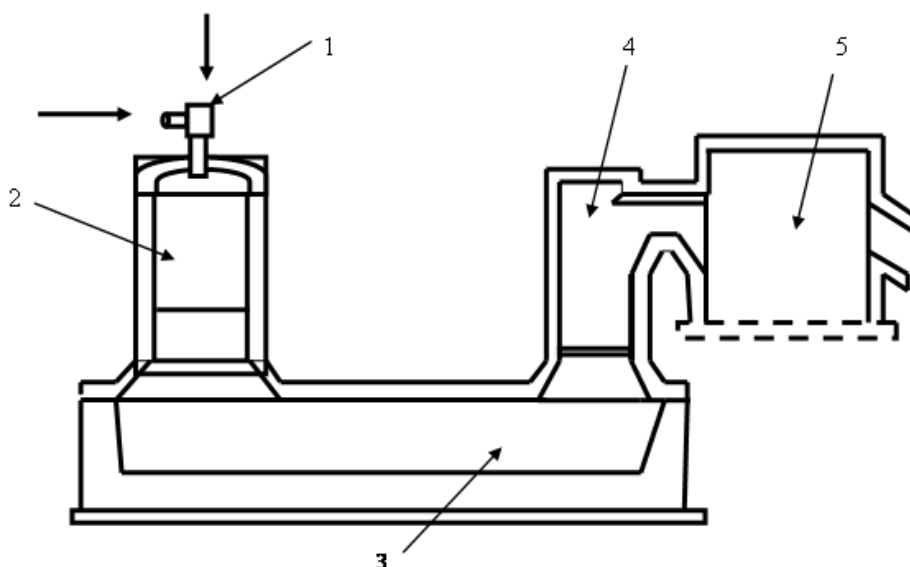


Рис. 6.4. Схема печи для взвешенной плавки: 1 – шихтовая горелка; 2 – плавильная шахта; 3 – отстойная зона; 4 – аптейк; 5 – котел-утилизатор

Бурно протекающие эндотермические реакции препятствуют прогреву частиц, и пока не удалится избыточная сера, температура частиц существенно не повысится. Горит на этой стадии только элементарная сера по реакции



Быстрое окисление низших сульфидов и главным образом FeS по реакции



начинается после практически полной диссоциации высших сульфидов.

Окисление сульфидов сопровождается образованием большого количества магнетита. Переокисление железа зависит от степени десульфурзации – с получением богатых штейнов большая часть железа переходит в форму магнетита.

Капли жидкой фазы, образующиеся в факеле, попадают на поверхность шлакового расплава в отстойной камере, а раскаленные газы – в газоход, отдавая при этом часть тепла расплаву в отстойнике. Температура в реакционной шахте составляют 1 350–1 400 °С, в отстойнике 1 250–1 300 °С.

Продолжительность нахождения частицы во взвешенном состоянии и степень ее окисления и плавления учитывают при определении размеров шахты. Диаметр шахты изменяется от 3 до 5,5 м, высота – от 7,5 до 12 м. Отстойная зона имеет ширину от 3,5 до 10 м, длину – от 12 до 32 м. Размеры отстойной зоны рассчитывают исходя из пребывания в ней шлака в течение 5–7 ч.

Высота аптейка достигает 20 м над уровнем расплава, что обусловлено необходимостью восстановления серы в газах до элементарного состояния.

При плавке получают штейн с содержанием меди 50–60 % , шлаки, содержащие 0,7–2,0 % меди, и газы (14–16 % SO<sub>2</sub>), используемые для производства серной кислоты или элементной серы.

Шлаки подвергают обеднению флотацией, электроплавкой или обработкой пиритом. Производительность печей достигает 1 500 т/сут шихты или 8–10 т/(м<sup>2</sup>·сут).

Вся печь выполнена из магнезитового кирпича. Футеровка плавильной камеры и аптейка заключены в металлический кожух из листовой стали. В кладку всех элементов печи заложено большое количество водоохлаждаемых кессонов. В боковые стены отстойной камеры установлены две медные водоохлаждаемые плиты с отверстиями для выпуска шлака, а в передней торцевой стене – чугунные шпурсы для выпуска штейна.

Плавку осуществляют на подогретом от 200 до 900–1 000 °С воздушном дутье или на дутье, обогащенном кислородом до 30–50 %. Используют и комбинированное дутье.

Конструкции печи взвешенной плавки на подогретом дутье на всех заводах одинаковы, кроме завода «Тамано» (Япония). Печь этого завода оснащена в отстойной камере электродами для перегрева шлака и его обеднения и смещенным в результате этого трубчатым газоходом.

Практика работы завода «Харьявалта» (табл. 6.2) показала, что с увеличением содержания кислорода в дутье растет расход энергии на получение кислорода и резко уменьшается количество пара, которое может быть получено за счет теплоты отходящих газов. Возникают потребности в посторонних энергетических затратах. Оптимальным режимом, принятом в настоящее время на заводе, является обогащение дутья кислородом до 35–40 %, при этом температура дутья снижена с 400–500 °С (воздушное дутье) до 200 °С.

Таблица 6.2

Технико-экономические показатели плавки во взвешенном состоянии на подогретом дутье

Показатель	Завод «Харьявалта»	Завод «Тамано»
Производительность, т шихты/сутки	900	1 280
Удельный проплав, т/(м <sup>2</sup> ·сут)	11,9	9,3
Содержание кислорода в дутье, %	35–40	25–27
Температура дутья, °С	200	450
Содержание меди в штейне, %	60	50
Содержание меди в шлаке (после обеднения флотацией), %	0,85	0,56
Содержание SO <sub>2</sub> в отходящих газах, %	18–20	8–10

Переход с подогретого воздушного дутья, на дутье, обогащенное кислородом, оказал влияние также на снижение общих капитальных и эксплуатационных затрат. Так, в этом случае резко уменьшились габариты печи и оборудования для утилизации теплоты газов и их очистки.

### 6.6.2. Плавка во взвешенном состоянии в атмосфере технологического кислорода

Отличительной особенностью [плавки во взвешенном состоянии на кислородном дутье](#) является использование для ее осуществления печей с горизонтальным факелом. Это обусловлено высокой скоростью окисления сульфидов в чистом кислороде и относительно низкой скоростью газовых потоков в печи вследствие небольшого объема образующихся технологических газов.

Кислородно-взвешенная (кислородно-факельная) плавка (КФП) применялась только на двух заводах в мире – в Канаде на заводе «Коппер-Клиф» и на медном заводе Алмалыкского ГМК (Узбекистан).

Печь для плавки во взвешенном состоянии на кислородном дутье (96–98 %) представляет собой плавильный агрегат с горизонтальным рабочим пространством с горелками для сжигания сульфидов, установленными на обоих торцах печи и центральным отводом газов ([рис. 6.5](#)).

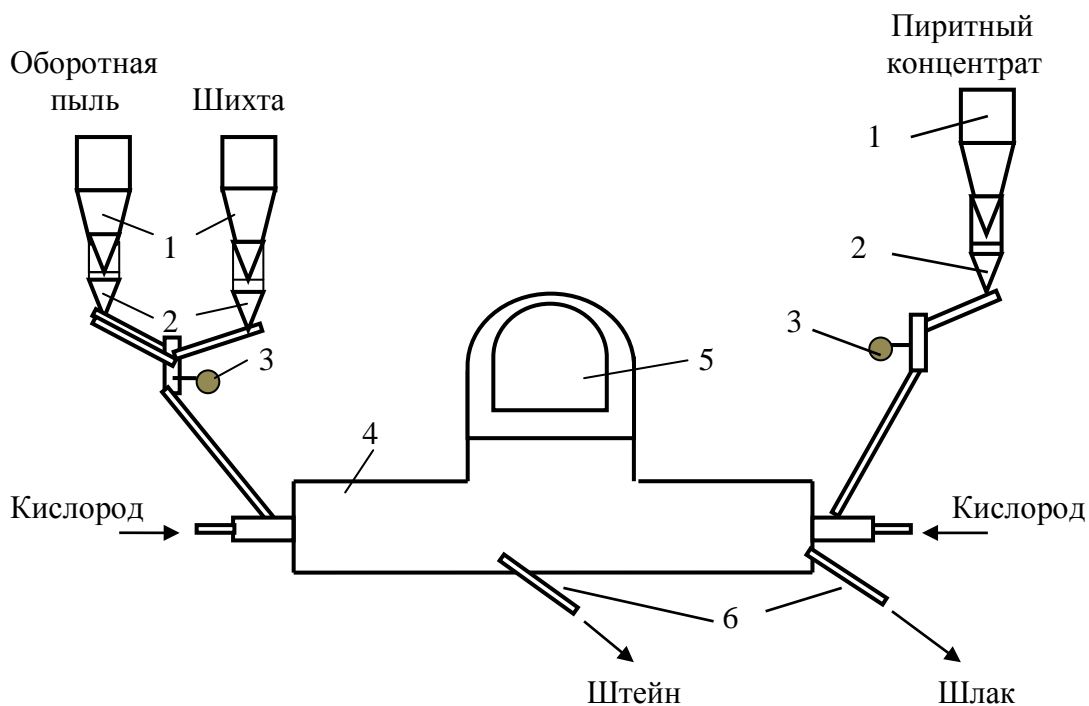
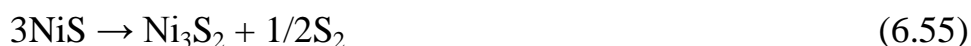
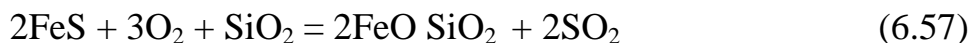


Рис. 6.5. Схема комплекса кислородно-взвешенной плавки: 1 – шихтовые бункера; 2 – питатели; 3 – расходомеры; 4 – печь; 5 – газоход; 6 – желоба

Предварительно высушенная до содержания влаги менее 0,5 % шихта подается в струю кислорода горелками на одной из торцевых стен. В факеле печи протекают реакции диссоциации высших сульфидов:

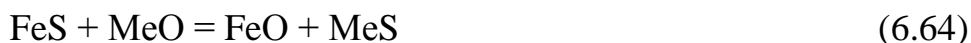


и реакции окисления:





Штейн отстаивается под слоем шлака, а в шлаковом расплаве протекают реакции сульфидирования образовавшихся в факеле оксидов ценных металлов, восстановление магнетита сульфидами, реакции шлакообразования:



Восстановление магнетита сульфидами происходит по реакции



В противоположной стороне печи установлены горелки для факельного сжигания в кислороде пирротинового или пиритного концентрата. В этом факеле образуются капли бедного по содержанию меди сульфидного расплава, служащего для промывки шлака перед выпуском с целью обеднения.

Штейн по мере накопления периодически выпускается через шпур, расположенный на одной из боковых стен. Выпуск шлака осуществляется со стороны обеднительного торца. Отходящие газы, содержащие до 80 %  $\text{SO}_2$ , направляются на химическое производство.

При сжигании сульфидов в чистом кислороде в факеле развивается высокая температура 1 550–1 600 °С. Для отвода избыточного тепла и защиты стен и свода от разрушения кладку печи охлаждают. С этой целью через каждые два ряда кирпичей устанавливают закладные медные кессоны, охлаждаемые водой.

При высоких температурах факела в атмосфере технического кислорода горение сульфидов протекает очень быстро. И уже на расстоянии 0,6–1,0 м от сопла, кислород полностью расходуется и горение заканчивается. Это объясняет высокое теоретическое содержание  $\text{SO}_2$  в отходящих газах – 80 %, хотя за счет подсоса воздуха в газоходах оно может снизиться до 30 %. Поэтому скорость горения сульфидов не влияет на конечную производительность процесса КФП.

Из-за плохого контакта флюсов с частицами концентрата и малой скорости растворения  $\text{SiO}_2$  в оксидном расплаве процесс образования шлака в факеле печи не успевает закончиться. Процесс формирования шлака продолжается в ванне печи. Он сводится к растворению тугоплавких оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ , частичному восстановлению магнетита сульфидами и сульфидированию перекисленных соединений ценных металлов, а также укрупнению мелкой сульфидной взвеси и отделению ее от шлака.

Процесс КФП отличается высокой десульфуризацией, достигающей 75 % (вместо 20–30 % при отражательной). Это позволяет получать очень богатые штейны, содержащие до 70 % меди ([табл. 6.3](#)).

Таблица 6.3

Технико-экономические показатели плавки во взвешенном состоянии  
в атмосфере технологического кислорода

Показатель	АГМК (г. Алмалык, Узбекистан)	Завод «Коппер-Клиф» (Канада)
Производительность, т шихты/сут	1 200	1 500
Удельный проплав, т/(м <sup>2</sup> ·сут)	10	12,8
Извлечение меди в штейн, %	95	96
Содержание меди в штейне, %	40	45
Содержание меди в шлаке, %	0,9–1,0	0,75
Содержание Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , %	24	22–24
Содержание SO <sub>2</sub> в отходящих газах, %	70–75	50–55

Принципиальное единство технологических основ двух разновидностей плавки во взвешенном состоянии (на подогретом дутье и кислородном дутье) порождает общность их достоинств и недостатков.

К *достоинствам* относят:

1. Использование тепла сжигания сульфидов.
2. Высокое извлечение серы в газы (высокая степень десульфуризации – 70–80 %).
3. Богатые по содержанию SO<sub>2</sub> газы.
4. Высокая удельная производительность агрегата.
5. Возможность полной автоматизации процесса.

К *недостаткам* относят прежде всего *высокое содержание меди в шлаках*, достигающее 2 %, что связано с отсутствием условий для более полного протекания процессов отстаивания продуктов плавки, вследствие высокого содержания в шлаке магнетита (15–24 %). Магнетит увеличивает химические потери меди со шлаками и резко снижает межфазное натяжение на границе раздела шлак–штейн. В результате появляется устойчивая мелкодисперсная взвесь штейна – механические потери. Поэтому требуется специальная переработка шлаков.

Кроме того, *производительность процесса* вследствие медленной скорости штейно- и шлакообразования и разделения фаз в отстойной зоне, *низка*, а *затраты на подготовку шихты* (тонкое измельчение, необходимость глубокой сушки шихты до содержания влаги 0,1–0,5% и связанный с этим большой пылеунос – до 10 %) *высокие*.

### 6.6.3. Новые направления в технологии взвешенной плавки

Анализ тенденций развития взвешенной плавки на подогретом дутье и кислородно-факельной плавки показывает, что различия между ними постепенно сглаживаются:

В кислородно-факельном процессе исследуется возможность и целесообразность перехода на вертикальный факел горения, а в плавке с подогретым дутьем используют обогащение дутья кислородом.

В КФП также возможно получение богатых по меди штейнов (до 70–75 %) и даже черновой меди.

В 1988 г. только на одном заводе в мире («Глогув-2», Польша) осуществлялась взвешенная плавка на черновую медь. Для этого был проведен ряд усовершенствований:

– в конце сушильного барабана были установлены стержневые решетки с более узкой щелью, изменена конструкции бункера над печью и система выгрузки концентрата из бункера. Это привело к снижению доли крупной фракции, стабилизировало подачу шихты к каждой шихтовой горелке, повысило степень использования кислорода (содержание кислорода в отходящих газах снизилось с 10–20 до 1–4 %;

– поскольку конструкция печи ВП не пригодна для одностадийного процесса, т.к. происходит быстрое разрушение огнеупорной кладки из-за высокого коррозионного и эрозионного воздействия шлака, польские специалисты повысили стойкость огнеупорной кладки благодаря новому способу футеровки и кессонирования стен отстойной камеры и реакционной шахты. В этих зонах были установлены литые хромомagneзитовые кирпичи и медно-керамические кессоны. Меньшая толщина и применение огнеупоров более высокой теплопроводности с принудительным охлаждением увеличивает количество отводимого тепла и поддерживает температуру в первом рабочем слое огнеупоров, соответствующую температуре затвердения меди.

Также в 1988 г. был введен в эксплуатацию завод Олимпик Дэм (Австралия) – 2-й завод, работающий по финской технологии с получением черновой меди. На этом заводе процесс ведут с использованием дутья, обогащенного кислородом до 70–95 %. Концентрат с содержанием меди 55 % плавят на черновую медь, а шлаки, содержащие до 18 % меди, подвергают флотации.

В середине 1992 г. печь взвешенной плавки на заводе МДКАД в Пирдопе (Болгария) была переведена в режим работы с получением богатого штейна, содержащего 72–75 % меди. Однако, несмотря на более устойчивую тепловую работу печи и значительное уменьшение расходов на конвертирование штейна, изменение режима привело к ухудшению показателей флотационного обеднения шлаков.

Еще одним новым направлением стал разработанный фирмой «Оутокумпу» совместно с фирмой «Кеннекотт» процесс непрерывного конвертирования медного штейна до черновой меди в печи взвешенной плавки с использованием чистого кислорода или дутья с его высоким содержанием. Процесс успешно прошел промышленные испытания и в 1995 г. был реализован на заводе «Кеннекотт» (США), а в настоящее время осваивается на заводе Ило (Перу). Данный процесс позволил увеличить производительность труда с 300 до 1 000 т/человека, расход энергии сократился в 4 раза, утилизация серы возросла до 99,9 %, производственные затраты сократились вдвое. Процесс включает следующие стадии: грануляцию богатого плавильного штейна, измельчение и сушку, окисление штейна до высокосеросодержащей черновой меди в однопоточной печи взвешенной плавки. Этот процесс позволяет получить непрерывный поток газов с высоким содержанием  $SO_2$ ,

при этом плавильные и конверторные печи работают независимо друг от друга, что повышает надежность всей системы.

### 6.7. Кислородно-взвешенная циклонная электротермическая плавка – КИВЦЭТ-процесс

КИВЦЭТ-процесс является усовершенствованной разновидностью плавки во взвешенном состоянии, разработанной в нашей стране для переработки сульфидных медных, медно-цинковых и других коллективных концентратов.

Процесс основан на сочетании принципов взвешенной и циклонной плавки и рационального использования технологического кислорода и электроэнергии. В одном агрегате объединены процессы обжига и плавки, разделение продуктов плавки, обеднение шлаков и при необходимости конденсации паров цинка (рис. 6.6).

Подсушенный концентрат подают в циклонную камеру (1), а кислород вводят в нее тангенциально со скоростью до 150 м/с. Частицы шихты приобретают вращательное движение и отбрасываются центробежными силами на стенки камеры (2). Шихта плавится и в виде тонкой пленки стекает по стенкам циклона в нижнюю часть печи. На поверхности камеры, вследствие высоких скоростей окисления сульфидов, развивается температура 1 500–1 600 °С. Кроме того, обеспечивается полное использование кислорода и получение газов с высоким содержанием SO<sub>2</sub> (75–80 %). Эти газы отводятся отдельно по газоходу, примыкающему к камере оттаивания, и направляются в котлы-утилизаторы для отвода тепла, после чего – в электрофильтры для улавливания пыли и далее в химический цех – на извлечение серы.

По мере стекания расплава частицы флюса, сульфиды и оксиды вступают в тесный контакт на поверхности циклона, что приводит к интенсивному шлако- и штейнообразованию, которые полностью завершаются в ванне печи.

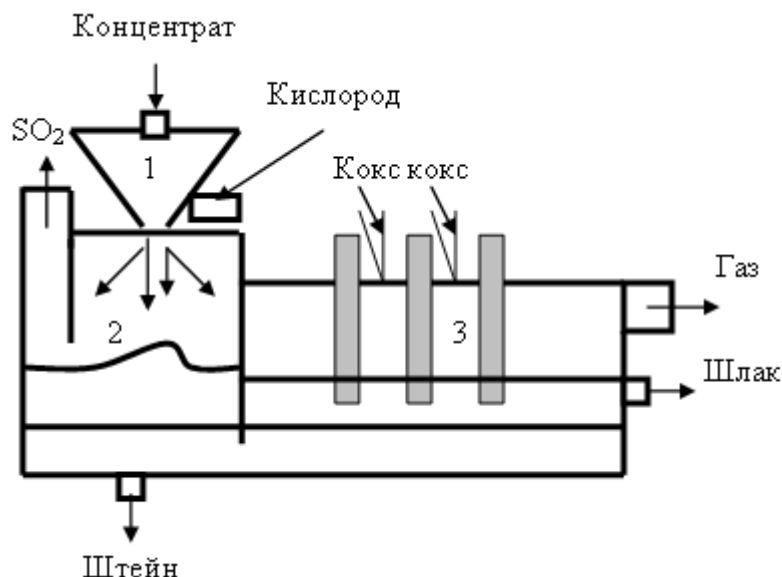


Рис. 6.6. Схема аппарата КИВЦЭТ: 1 – циклонная камера; 2 – обжигово-плавильная камера; 3 – электротермическая камера

Шлаковый расплав поступает в электротермическую зону (3). При высоких температурах протекают процессы обеднения шлака по меди и восстановления и возгонки цинка, свинца, рения и других компонентов. Для поддержания сильно восстановительной атмосферы и предотвращения окисления паров возгоняемых металлов камеру тщательно герметизируют. С этой целью камеры оттаивания и обеднения разделяют перегородкой, погруженной в шлак.

В качестве восстановителя применяют уголь или мелкий кокс, который находится на поверхности ванны, поэтому скорость протекания процессов восстановления низкая, что является причиной низкой производительности агрегата в целом.

В электротермической части печи магнетит практически полностью восстанавливается, что в сочетании с длительной выдержкой расплавов позволяет получить достаточно бедные по содержанию меди шлаки. Кроме того, повышается комплексность использования сырья в результате извлечения в электротермической камере других металлов. В этом отношении КИВЦЭТ-процесс – шаг вперед по сравнению с двумя предыдущими разновидностями взвешенных плавков. Отличие механизма окисления сульфидов в КФП от такового в КИВЦЭТ состоит в том, что прямое окисление сульфидов кислородом протекает лишь в начальный момент нахождения частицы в газовом потоке. На этом этапе окисляется лишь небольшое количество сульфидного материала. Основная масса сульфидов окисляется в пленке расплава, находящегося на стенке циклона, покрытой слоем шлакового гарнисажа. При этом окисление растворенных сульфидов происходит в основном косвенным путем – за счет кислорода высших оксидов железа. Кислород, контактирующий с поверхностью расплава, окисляет железо шлака до магнетита, затем магнетит взаимодействует с растворенными в шлаке сульфидами по реакции (6.42).

При этой плавке образующиеся оксиды железа сразу же растворяются в шлаке, минуя стадию образования первичного оксидно-сульфидного расплава.

На внутренней поверхности циклона приводятся в тесный контакт оксиды, сульфиды и продукты их окисления. Благодаря этому, одновременно интенсивно протекают процессы окисления и шлакообразования. При стекании расплава частично происходят и процессы коалесценции сульфидных частиц. Полностью укрупнение частиц, растворение кремнезема и окончательное формирование шлака и штейна происходит уже в ванне отстойной и восстановительной зон. Однако значительное протекание этих процессов именно в зоне плавления выгодно отличает КИВЦЭТ-процесс от двух предыдущих взвешенных плавков.

В отстойной зоне печи протекают процессы:

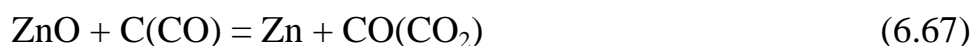
- 1) восстановление магнетита сульфидами;
- 2) растворение оставшегося кремнезема и других тугоплавких оксидов;
- 3) распределение металлов между шлаком и штейном;
- 4) дальнейшее укрупнение частиц штейна и отстаивание их от шлака.

Восстановление магнетита в окислительной зоне, так же как и в КВП, происходит недостаточно полно вследствие трудностей, связанных с протеканием реакции в спокойной ванне, а также из-за высокого парциального давления кислорода при большой концентрации  $SO_2$  в газах. Это обуславливает высокое остаточное содержание растворенной меди в шлаках и низкое межфазное натяжение на границе шлак–штейн.

В восстановительной (электротермической) зоне протекают процессы:  
*восстановление магнетита до оксида железа:*



*восстановление цинка до металла и его возгонка:*



*укрупнение штейновых частиц и их отделение от шлака.*

Поскольку уголь плавает на поверхности шлака, скорость реакции восстановления невелика. Интенсивное окисление сульфидов в циклоне и медленное восстановление шлакового расплава в отстойнике приводит к растянутости процесса во времени, он длится 6-12 ч для получения бедных отвальных шлаков с содержанием 0,25–0,4 % Cu. Длительность отстаивания продуктов плавки отрицательно сказывается на конечной удельной производительности КИВЦЭТ-агрегата – она находится на уровне производительности отражательных печей.

На Иртышском медеплавильном заводе (Казахстан) проводились испытания опытно-промышленной установки КИВЦЭТ для переработки медно-цинкового концентрата, содержащего, %: меди – 25, цинка – 10, серы – 33. В процессе плавки получали штейн, содержащий 50 % меди. Степень десульфуризации – 65–70 %, содержание  $SO_2$  в газах 70–80 %. Степень отгонки

цинка – 70–75 %. Остаточное содержание его в шлаках – 2,5–3,5 %. Содержание меди в шлаке менее 0,4 %.

Оценивая КИВЦЭТ-процесс в целом, необходимо отметить, что сохраняя все положительные качества, присущие автогенным процессам (высокое извлечение серы, богатые по содержанию  $SO_2$  газы, использование теплоты от сгорания сульфидов) он имеет и дополнительные *достоинства*:

сокращение пылевыноса, что уменьшает циркуляционную нагрузку и облегчает обслуживание газового тракта и котлов-утилизаторов;

дополнительное извлечение цинка, что повышает комплексность использования сырья.

Вместе с тем процесс сохраняет и ряд *недостатков*: необходимость глубокой сушки материала и низкая суммарная удельная производительность.

## 6.8. Плавка в жидкой ванне (плавка Ванюкова)

Плавка в [печи Ванюкова](#) или процесс Ванюкова является высокоэффективной отечественной разработкой автогенной технологии плавки сульфидного сырья в жидкой ванне (ПЖВ), используемой на предприятиях цветной металлургии. Процесс ПЖВ и печь для его осуществления были предложены профессором А.В. Ванюковым в 1949 г. Впоследствии (1986) название (ПЖВ) было изменено и плавке присвоено имя автора.

В медной промышленности первый производственный комплекс плавки Ванюкова был введен в эксплуатацию на медном заводе Норильского горно-металлургического комбината в 1977 г.

Сущность плавки заключается в том, что перерабатываемое сырье непрерывно загружается на поверхность интенсивно барботируемого окислительным газом шлакового расплава.

Окисление сульфидов может осуществляться при подаче дутья как в слой штейна, так и в шлако-штейновую эмульсию. Большое значение также имеет и то, каким образом дутье подается в расплав – на поверхность ванны через погруженные в расплав вертикальные фурмы или через боковые фурмы.

Расчеты, выполненные Гинцветметом, убедительно показали, что максимальная скорость массообмена достигается при боковой подаче дутья. И в этом случае могут быть использованы фурмы меньшего сечения, что способствует более равномерному распределению дутья. Применение вертикальных подъемных фурм требует значительно большей высоты цеха, что приводит к увеличению капитальных затрат, осложняет решение задачи герметизации печи и более сложно в конструктивном отношении.

Важную роль при оценке технологии имеют требования к качеству подготовки шихты. Предпочтение отдается процессам, в которых может пе-

перерабатываться как мелкая, так и крупно кусковая шихта с повышенной влажностью (6–8 %).

Требования к подготовке шихты непосредственно связаны с методами ее загрузки. При осуществлении плавки в расплаве шихту можно загружать непосредственно на поверхность расплава или вдвухать под слой расплава. В последнем случае она должна быть хорошо измельчена и высушена. А это требует дополнительных затрат на подготовку.

При разработке процесса плавки в жидкой ванне ставилась задача создания максимально благоприятных условий для протекания всех физико-химических процессов.

Для осуществления процесса плавки предложено использовать частично кессонированную печь шахтного типа (рис. 6.7). Оптимальная длина – 10–30 м и более, ширина, с учетом возможностей дутьевого хозяйства и свойств расплавов – 2,5–3,0 м, высота шахты – 6,0–6,5 м. Отличительной особенностью конструкции печи является высокое расположение фурм над подом (1,5–2,0 м).

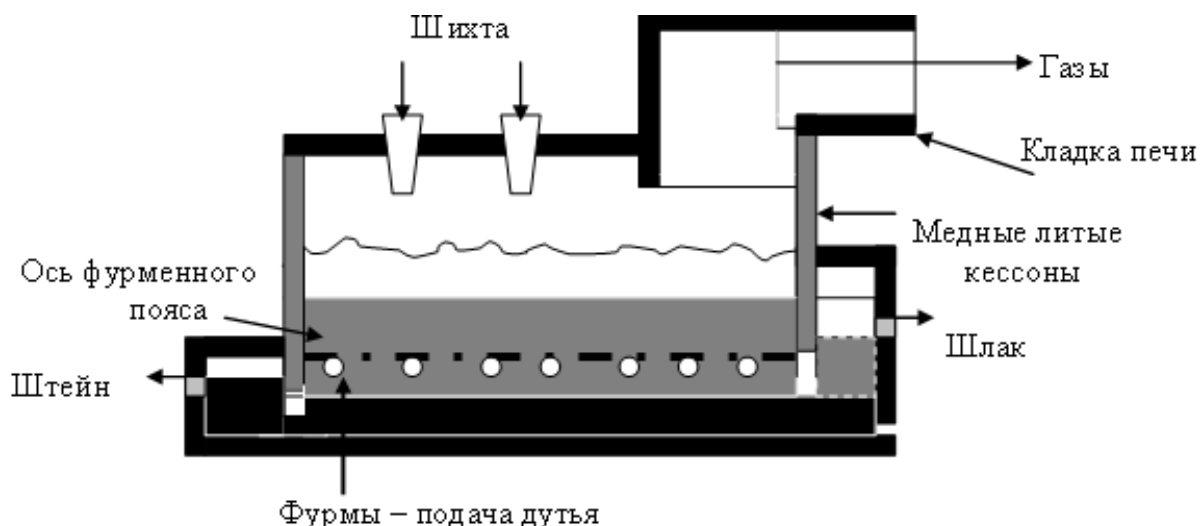


Рис. 6.7. Схема печи Ванюкова

Конструкция печи Ванюкова смешанная. Нижняя часть печи (горн) включает шлаковый и штейновый сифоны и свод с аптейком, которые выполнены в виде огнеупорной кладки из хроммагнезитового кирпича. До уровня 900 мм от подины в кладке стен горна печи и шлакового сифона расположены закладные кессоны из квадратных медных глассажных труб.

Шахта печи представляет собой кессонированный пояс из нескольких рядов кессонов специальной конструкции. Торцы печи до уровня третьего ряда кессонов набраны из глассажных медных труб. Кессоны печи Ванюкова выполнены в виде прямоугольных плит толщиной 80–100 мм и соединены в секции.

Выпуск жидких продуктов плавки производится непрерывно и раздельно из нижней части ванны с помощью сифонов.



Отходящие печные газы через аптейк удаляются в систему пылеулавливания и далее используются для извлечения из них серы.

Содержание кислорода в дутье для обеспечения автогенного режима при плавке сухой шихты с влажностью менее 1–2 % составляет 40–45 %, влажной шихты (6–8 %) – 55–65 %.

В печи можно плавить как мелкие материалы, так и кусковую шихту. Крупную кусковую шихту загружают непосредственно на поверхность расплава. При необходимости сухие мелкие и пылевидные материалы могут вдуваться через фурмы.

Характерной особенностью плавки в жидкой ванне, отличающей ее от всех, рассмотренных ранее, является то, что плавление и окисление сульфидов осуществляется в ванне шлака, а не штейна, и шлак движется в печи не в горизонтальном направлении, а в вертикальном – сверху вниз.

Горизонтальной плоскостью расплав в печи делится на две зоны: верхнюю надфурменную (барботируемую) и нижнюю подфурменную, где расплав находится в относительно спокойном состоянии.

При выборе способа подачи дутья в расплав принципиально важным является решение вопроса: куда подавать дутье – в штейновый или шлаковый расплав?

*Подача дутья в штейновый расплав* имеет ряд недостатков:

1. Интенсивное окисление сульфидов при энергичном перемешивании расплава, приводящее к локальному перегреву расплава и, как следствие, к быстрому разрушению футеровки.

2. Кессонирование штейновой ванны с целью создания на поверхности огнеупорной кладки защитного гарнисажа невозможно из-за опасности попадания воды кессонов в штейн (в случае их прогарания), а это приведет к взрыву.

3. При подаче дутья в штейн из-за возможного перегрева расплава нельзя использовать дутье с высоким содержанием кислорода, т.к. это приведет к расходу углеродистого топлива, увеличению объема отходящих газов и, следовательно, к понижению содержания в них  $SO_2$ .

Большое значение имеет способ подачи дутья в расплав: на поверхность ванны через вертикальные фурмы или через боковые фурмы. *При вертикальной подаче дутья* на поверхность расплава наблюдается интенсивное брызгообразование, приводящее к орошению свода печи расплавом и ускоренному его разрушению.

*При боковой подаче дутья* в шлаковый расплав с эмульгированными в нем штейновыми частицами достигаются наибольшая интенсивность перемешивания расплава, и, следовательно, благоприятные условия для массо- и теплообмена. В этом случае также появляется возможность образования защитного гарнисажа, состоящего в основном из магнетита. Это позволяет монтировать боковые и торцевые стены печи из охлаждаемых водой медных кессонов.

В надфурменной зоне осуществляются плавление, растворение тугоплавких составляющих шихты, окисление сульфидов и укрупнение мелких

сульфидных частиц. Капли сульфидов быстро оседают в слое шлака, многократно промывая шлак за время его движения сверху вниз в подфурменной зоне. В результате устанавливается постоянное содержание сульфидов (капель) в шлаке – 5–10 % от массы расплава. Таким образом, все процессы в надфурменной области протекают в шлако-штейновой эмульсии, в которой преобладает шлак.

В шлако-штейновой эмульсии протекание процессов окисления сульфидов менее интенсивно, чем в сульфидном расплаве, фокус горения растягивается, что позволяет избежать локального повышения температуры в области фурм даже при использовании чистого кислорода. А это, в свою очередь, облегчает создание надежной и долговечной аппаратуры. При этом скорость окисления сульфидов остается достаточно высокой и степень использования кислорода практически равна 100 %, т.е. окисление сульфидов в шлако-штейновой эмульсии не лимитирует производительность агрегата. *Возможность интенсивного окисления сульфидов в шлако-штейновой эмульсии без большого локального повышения температуры в области фурм является важным достоинством плавки в жидкой ванне.*

Характерная особенность окисления сульфидов в шлако-штейновой эмульсии состоит в том, что оно не сопровождается образованием первичных железистых шлаков и выпадением мелких сульфидных частиц. Оксиды, образующиеся на поверхности сульфидных капель, немедленно растворяются в шлаке конечного состава.

*Отсутствие условий для образования значительных количеств мелкой сульфидной взвеси является важным достоинством плавки в жидкой ванне, создающим предпосылки для получения бедных отвальных шлаков.*

Высокая степень использования кислорода обеспечивает простое управление составом штейна и соотношением количеств подаваемого через фурмы кислорода и загружаемого за то же время концентрата. Состав штейна можно регулировать в широком диапазоне, вплоть до получения белого матта или даже черновой меди. (Однако содержание меди в шлаке начинает резко возрастать с повышением содержания меди в штейне более 60 %. Поэтому, если в технологической схеме не предусмотрено обеднение шлаков, увеличивать содержание меди в штейне более 50–55 % нецелесообразно).

Растворение тугоплавких составляющих шихты является одним из относительно медленных процессов. Энергичный барботаж ванны резко ускоряет процесс растворения кварца и компонентов пустой породы, что позволяет использовать даже сравнительно крупные флюсы.

Минимальное содержание магнетита в шлаках – обязательное условие совершенного плавильного процесса. Процесс плавки в жидкой ванне построен таким образом, чтобы обеспечить наиболее благоприятные условия для разложения магнетита.

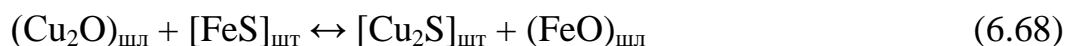
Несмотря на высокое содержание  $SO_2$  в отходящих газах в условиях интенсивного барботажа ванны расплава осуществляется хорошая эвакуация его из зоны реакции с барботируемым газом за счет снижения парциального давления  $SO_2$  в месте протекания реакции. Хороший контакт компонентов

реакции приводит к тому, что уже в надфурменной зоне содержание магнетита невысокое – на уровне 6–10 %.

Дальнейшее восстановление магнетита протекает при прохождении шлаком подфурменной зоны. Скорость оседания штейновых частиц намного превышает скорость вертикального движения шлака вниз. Время пребывания шлака в подфурменной зоне составляет 1,5–2,0 ч и весь штейн, образующийся за этот период, промывает весь имеющийся в печи объем шлака. Благодаря этой многократной промывке содержание магнетита в шлаке может быть снижено до 3–8 %.

Наиболее медленным процессом является коалесценция мелких капель штейна и разделение фаз. В печи Ванюкова созданы благоприятные условия для протекания этого процесса. Энергичное перемешивание ванны расплава, наличие капель штейна разной крупности обеспечивает большую вероятность их соударения и слияния.

При интенсивном барботаже шлаковой ванны стабильными в ней становятся лишь штейновые капли определенной величины. Мелкая сульфидная взвесь быстро укрупняется и под действием силы тяжести укрупнившиеся капли оседают в расплаве и перемещаются в относительно спокойную подфурменную зону. В этой зоне сульфидные капли постоянно контактируют со шлаком и обедняют его в результате смещения реакции



в сторону образования сульфида меди и продолжающегося разрушения магнетита по реакции



Стабильный размер капли зависит от энергии перемешивания, вязкости шлака и межфазного натяжения на границе штейн-шлак. В условиях ПВ диаметр стабильной капли находится в пределах 0,5–2,0 мм. Скорость оседания таких капель составляет 6 см/мин. Это позволяет резко интенсифицировать процесс отстаивания шлака и иметь отстойник малых размеров. Суммарная удельная производительность плавильного агрегата составляет 60–80 т/м<sup>2</sup>·сут.

Благодаря этому при работе на штейны с 45–50 % меди уже на выпуске из сифона содержание меди в шлаке составляет 0,5–0,6 %, что значительно меньше, чем при любом другом виде автогенного процесса. Дополнительное отстаивание шлака в течение 30–50 мин позволяет довести содержание меди в шлаке до 0,3–0,4 %.

Пылевынос на уровне 1,0–1,5 % также способствует высокому извлечению меди в штейн – более 98 %.

К причинам низкого пылевыноса можно отнести следующее:

- при массивной загрузке шихты большим потоком основное ее количество достигает поверхности расплава и быстро им смачивается;
- невысокая скорость газов в шахте печи, равная 1,5–2,0 м/с;

– небольшое количество шихтовой пыли, которая все-таки образуется захватывается и ассимилируется обилием брызг расплава, образующихся при продувании их газами.

Ниже приведены технико-экономические показатели работы печей Ванюкова:

удельный проплав шихты – 60–80 т/(м <sup>2</sup> ·сут.);	влажность шихты – до 6–8 %;
содержание кислорода в дутье – 60–65 об. %;	максимальная крупность шихты – до 50 мм;
расход кислорода – 140–300 м <sup>3</sup> /т концентрата;	расход условного топлива – до 2 %;
содержание меди в шихте – 14–19 %;	содержание SiO <sub>2</sub> в шлаке – 30–32 %;
содержание серы в шихте – 18–34 %;	содержание SO <sub>2</sub> в газах – 20–40 %;
содержание меди в штейне – 45–55 %;	извлечение меди в штейн – 98 %;
содержание меди в шлаке – 0,5–0,6 %;	пылевынос – до 1,5 %.

Помимо плавки сульфидного сырья, процесс ПВ пригоден для более широкого применения: прямое получение черновой меди и глубокое обеднение шлаковых расплавов, прямое, в одну стадию, получение медно-никелевого фاینштейна, переработка медно-цинковых и других полиметаллических концентратов, комплексная переработка окисленных никелевых и железных руд.

## 6.9. Восстановительно-сульфидирующая шахтная плавка окисленных никелевых руд

Если нужно получить чистый металлический никель (без железа) и не нужно попутно извлекать кобальт, то проще и дешевле окисленные никелевые руды плавить на никелевый штейн. В этом случае плавку необходимо вести как сульфидирующую и восстановительную.

В естественном виде никелевые руды мало пригодны для шахтной плавки, т.к. они влажны и неоднородны по физическому и химическому составам. Для подготовки различных сортов руд к шахтной плавке их нужно сперва усреднить по химическому составу, а затем окусковать посредством брикетирования, окатывания или агломерации. Подготовленную руду вместе с флюсами (известняком) и сульфидизаторами (гипсом или пиритом) плавят в шахтной печи за счет тепла, выделяемого при сгорании кокса, расход которого зависит от температуры дутья и концентрации кислорода в нем и составляет от 20 до 35 % от массы шихты. Плавку на штейн окисленных никелевых руд в шахтных печах ведут на комбинате «Южуралникель». В результате плавки получают никелевый штейн и отвальный шлак, который подвергается водной грануляции и отправляется в отвал. Никелевый штейн продувают сжатым воздухом в конвертерах. При этом сульфид железа штейна окисляется и шлакуется, а сульфид никеля постепенно накапливается в конвертере в виде фاینштейна. Его дробят, измельчают и обжигают для удаления серы и получения закиси никеля.

### 6.9.1. Сущность восстановительно-сульфидирующей плавки

Цель шахтной плавки окисленных никелевых руд – максимальное извлечение никеля и кобальта в штейн и ошлакование пустой породы. Шихта состоит из брикетов или агломерата, крупных кусков руды, оборотных материалов, известняка и сульфидизатора. Для создания необходимой температуры в печи сжигают кокс за счет кислорода дутья, подаваемого через фурмы. Все компоненты шихты и кокс грузят в печь послойно, строго последовательно в соответствии с графиком загрузки, составленным на основании металлургического расчета. Отдельная порция загруженной шихты называется колошей.

Использование известняка в качестве флюсующей добавки связано с тем, что окисленные никелевые руды являются кремнистыми. Сульфидизаторами служат гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или безмедистый пирит  $\text{FeS}_2$ . Гипс при плавке одновременно является флюсующим материалом, т.к. в конечном итоге практически полностью переходит в оксид кальция  $\text{CaO}$ .

Плавку ведут в восстановительной атмосфере, что необходимо для восстановления гипса и высших оксидов железа. При этом часть оксидов железа и никеля восстанавливается до свободных металлов, которые растворяются в штейне.

В связи с тем, что при шахтной плавке окисленных никелевых руд одновременно протекают процессы восстановления и образования сульфидов, она называется восстановительно-сульфидирующей.

В шахтной печи при восстановительно-сульфидирующей плавке протекают следующие физико-химические процессы: сжигание топлива; восстановление и сульфидирование оксидов; штейно- и шлакообразование; разделение шлака и штейна.

### 6.9.2. Сжигание топлива в шахтной печи

Сжигание топлива является основным процессом при шахтной плавке, влияющим на состав газовой фазы, температуру, а вместе с этим и на удельную производительность. Качество сжигания топлива определяется скоростью его горения, полнотой использования теплотворной способности и составом газовой фазы различных зон шахтной печи.

Сначала происходит падение содержания кислорода в газах, на расстоянии 500 мм от устья фурм оно становится близким к нулю. Это свидетельствует о том, что горение кокса за счет кислорода воздуха протекает очень быстро и скорость горения не ограничивает количество дутья, которое может подаваться в печь. В зоне фурм горение кокса протекает в основном за счет его взаимодействия с кислородом, поэтому она получила название кислородной. При невысокой скорости истечения воздуха из фурм (~20–25 м/с) горение углерода протекает одновременно по реакциям



При этом образуются газы с отношением  $CO_2 : CO = 2$ . Из реакций следует, что при сжигании одного киломоля углерода до  $CO_2$  выделяется более чем в три раза больше тепла, чем при его сжигании до  $CO$ . Таким образом, горение кокса в кислородной зоне протекает недостаточно эффективно. Его теплотворная способность используется всего на  $\sim 70\%$ . Это приводит как к перерасходу дефицитного кокса, так и к снижению температуры в фокусе печи.

Увеличение доли  $CO_2$  в газовой фазе может быть достигнуто за счет увеличения скорости истечения воздуха из фурм. Повышение скорости истечения приводит к увеличению протяженности кислородной зоны и скорости сжигания топлива, повышению содержания  $CO_2$  в газовой фазе, а следовательно, и производительности печи. При увеличении скорости дутья с 8 до 38,4 м/с проплав возрастает с 24,6 до 31,3 т/(м<sup>2</sup>·сут), что объясняется повышением температуры. Оптимальная скорость истечения при холодном воздушном дутье составляет около 50 м/с.

При использовании подогретого дутья, особенно если его температура превышает температуру воспламенения кокса, скорость истечения может быть резко повышена (до 150 м/с и больше), что позволит дополнительно существенно повысить теплотворную способность топлива, увеличить температуру в фокусе печи и повысить удельный проплав. Таким образом, повышение температуры дутья до 800–1 000 °С является мощным неиспользованным резервом совершенствования сжигания топлива при шахтной плавке окисленных никелевых руд.

За границей кислородной зоны по движению газов простирается зона газификации. В этой зоне отсутствует свободный кислород и основной реакцией горения топлива является взаимодействие углерода с углекислым газом. Эта реакция является основной причиной повышения содержания в газах  $CO$  и снижения содержания  $CO_2$ . Реакция эндотермическая, поэтому в этой зоне температура быстро падает. Зона газификации называется также зоной восстановления. Максимальное содержание  $CO$  в ней достигает  $\sim 25\%$  (отношение  $CO : CO_2 = 2,5$ ) и дальше начинает снижаться. Следовательно, протяженность зоны газификации также ограничена. Она простирается до высоты 1,5–2,0 м от плоскости фурм. Выше этой зоны содержание  $CO_2$  в газах вновь начинает возрастать за счет диссоциации карбонатов и восстановления высших оксидов железа. В связи с этим в тазовой фазе падает содержание  $CO$ . Конечное отношение  $CO : CO_2$  в отходящих газах близко к единице. В результате этого использование теплотворной способности кокса составляет всего около 65 %, т.е. является крайне низким. Отходящие газы вследствие высокого содержания  $CO$  обладают значительной теплотворной способностью. Однако в результате значительного их разбавления за счет подсосов воздуха они не пригодны для использования в качестве топлива.

Сокращение расхода кокса может быть достигнуто за счет использования подогретого дутья или дутья, обогащенного кислородом. Подогретое дутье вносит дополнительное физическое тепло, что позволяет сократить расход топлива. При этом одновременно несколько сокращается объем дутья на единицу массы шихты (меньшее количество кокса требует и меньшего количества кислорода). Уменьшение количества газов приводит к снижению количества теплоты, поступающей в верхние горизонты печи. Это в свою очередь способствует сокращению протяженности зоны газификации, увеличению времени пребывания газов в шахте печи и снижению температуры отходящих газов. Сокращение протяженности зоны газификации и расхода кокса приводит к некоторому снижению содержания СО в печных газах, а увеличение времени их пребывания в шахте печи – к более резкому уменьшению концентрации СО. В результате этого соотношение СО : СО<sub>2</sub> в отходящих газах при подогреве дутья будет меньшим по сравнению с процессом на холодном дутье. При этом коэффициент использования теплотворной способности кокса возрастает.

Аналогичное влияние на процессы горения кокса оказывает небольшое обогащение дутья кислородом. Сокращение тепловых потерь здесь происходит за счет уменьшения содержания в дутье балластного азота. Обогащение дутья кислородом в большей степени, чем его подогрев, приводит к уменьшению объема печных газов на единицу массы шихты и сокращению объемов кислородной зоны и зоны газификации. Одновременно с этим снижаются температура отходящих газов и содержание в них СО.

Обогащение дутья кислородом при постоянной производительности печи ведет к сокращению объема дутья, поступающего в печь в единицу времени, и, соответственно, скорости его истечения из фурм. Если сохранить постоянным объем дутья и, соответственно, повысить удельную производительность, то возрастают количество теплоты, выделяющейся в единицу времени, и температура в кислородной зоне (до 1 600 °С). И то, и другое приводит к увеличению размеров кислородной зоны, содержания СО в газах и к ухудшению использования теплотворной способности топлива в кислородной зоне.

Чтобы повысить эффективность использования подогретого дутья и дутья, обогащенного кислородом, необходимо значительно повысить скорость истечения воздуха из фурм. Особенно большие возможности при этом открываются при использовании подогретого дутья. Необходимо отметить, что хотя подогрев дутья или обогащение его кислородом и позволяют улучшить условия сжигания топлива, однако эти изменения не являются радикальными.

Многолетняя практика работающих печей (с 1968 г.) показала, что обогащение дутья кислородом до 24–24,5 % способствовало увеличению проплава на 20 % и снижению расхода кокса на 19 %, но не оказало влияния на содержание в шлаках никеля. Обогащенное кислородом дутье позволило перейти на плавку агломерата с повышенным содержанием кремнезема, в результате чего содержание SiO<sub>2</sub> в шлаках возросло до 46,4 %. Это потребовало

несколько увеличить расход известняка, что привело к снижению удельного проплава печей по агломерату на 3,0–3,5 % и некоторому увеличению выхода шлаков.

Характер горения топлива и распределение газовых потоков, связанные в значительной степени с содержанием кислорода в дутье и упругостью его вдувания, хорошо определяют температурное поле печи и общие контуры кислородной зоны (фокуса печи).

Наиболее высокая температура приурочена к границе кислородной зоны печи и составляет 1 400–1 450 °С при воздушном дутье и до 1 600 °С при обогащенном.

Очевидно, что главной задачей совершенствования шахтной плавки окисленных никелевых руд является улучшение качества агломерата или создание других эффективных методов окускования шихты. При плавке агломерата улучшенного качества печь будет работать всем сечением, расход воздуха при плавке кускового тяжелого материала может быть увеличен более чем вдвое. Скорость же газов на выходе из шихты сократится при этом также почти в два раза. Это приведет к снижению температуры отходящих газов, резкому уменьшению пылеуноса. Форсированное ведение процесса при постоянных тепловых потерях, снижение температуры отходящих газов и переработка более легкоплавкого, хорошо подготовленного физически и химически материала приведут к снижению расхода кокса. Удельная производительность при увеличении количества дутья, подаваемого в печь, и одновременном снижении расхода кокса также увеличится более чем в два раза.

### 6.9.3. Химизм процесса шахтной плавки

Цель шахтной плавки – образование штейна, максимальное извлечение никеля в штейн, отделение штейна от шлака с отдельным их выпуском. Все это должно быть достигнуто при минимальном расходе кокса.

В шахте печи шихта подвергается постоянному действию восходящего газового потока, который нагревает составляющие шихту компоненты и вступает с ними в химические реакции.

Реакции, протекающие в печи, можно условно разбить на три группы: 1) диссоциации; 2) восстановления; 3) сульфидирования.

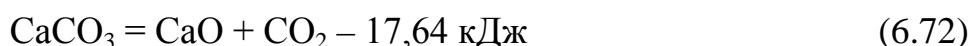
**Процессы диссоциации.** В состав шихты шахтной плавки входят:

– рудные брикеты или агломерат (этот материал преимущественно состоит из окислов металлов и их силикатов);

– сульфидизатор (обычно это гипс или колчедан, или пирит);

– флюсы (как правило, известняк, имеющий формулу  $\text{CaCO}_3$ ).

Диссоциация известняка протекает по реакции



и идёт с поглощением тепла. Температура разложения известняка 908 °С.



Пирит также диссоциирует при температурах шахтной плавки. Его разложение протекает при температуре выше 600 °С по реакции

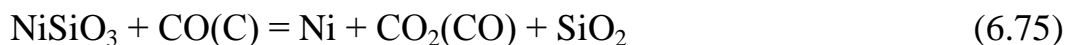


В отличие от диссоциации известняка, которая необходима для процессов шлакообразования, разложение пирита нежелательно, т.к. оно протекает в верхних горизонтах печи и около половины серы пирита теряется с отходящими газами, не принимая участия в реакциях сульфидирования. Кроме того, пирит при разложении имеет свойство рассыпаться (декретировать) в порошок и частично уноситься из рабочего пространства печи, увеличивая потери серы. С учетом этого крупность кусков пирита должна быть от 25 до 50 мм. Дальнейшее увеличения крупности лимитируется условием равномерного его распределения в объёме шихты.

**Процессы восстановления.** Реакция восстановления окислов в печи происходит за счёт газовой фазы, содержащей значительное количество окиси углерода и твёрдого углерода кокса. В общем виде реакцию восстановления можно представить следующим уравнением:



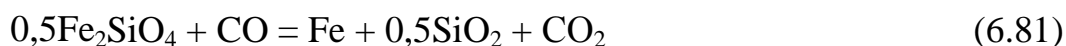
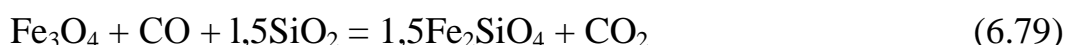
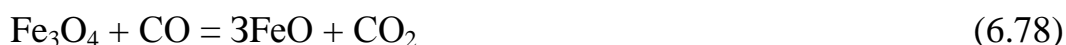
Наиболее легко восстанавливается закись никеля NiO, скорость реакции которой значительна в интервале температур 700–800 °С, гораздо труднее восстанавливается силикат закиси никеля NiSiO<sub>3</sub> по реакции



Тем не менее присутствие в шихте закиси железа FeO и окиси кальция CaO облегчает задачу восстановления, которая осуществляется по реакциям



Восстановление окислов железа в условиях шахтной плавки может происходить по следующим реакциям:



Восстановление железа до металлического состояния в известных пределах желательны, т.к. облегчает процессы сульфидирования и образования штейна.

Увеличение степени восстановления приведёт к образованию избыточного количества металлического железа в виде ферроникеля, который при ограниченной растворимости в штейне при температурах шахтной плавки будет выкристаллизовываться в горне, загромаждая последний настылями. Снижение же степени восстановления отрицательно отразится на извлечении никеля в штейн.

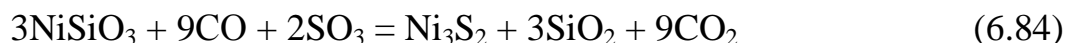
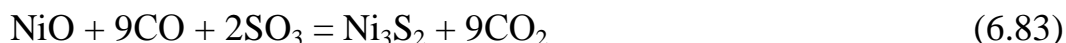
Увеличение содержания никеля в штейне неизбежно приводит к росту потерь этого металла со шлаками. Содержание никеля в шлаке должно быть в 600 раз меньше, чем в штейне. На практике такое соотношение не достигается и равно примерно 0,01, что объясняется незавершённостью реакций восстановления и сульфидирования, а также наличием механических потерь никеля.

**Процессы сульфидирования.** Агломерат имеет сильно пористую структуру, что обуславливает наличие у кусков материала хорошо развитой активной поверхности. Это обстоятельство, а также высокие температуры по всей высоте шахт определяют взаимодействие окислов никеля, кобальта, железа, входящих в состав твёрдой шихты, с газовой фазой. В настоящее время в качестве сульфидизатора применяют гипс или пирит, поведение при плавке которых различно.

Гипс под действием высоких температур в присутствии шлака полностью диссоциирует по реакции



Затем газовая фаза, содержащая окись углерода, взаимодействует с окислами:



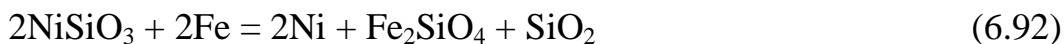
Установлено, что сульфидирование никеля сернистым газом в присутствии углерода происходит при температуре 600 °С.

Образующаяся в результате восстановления сульфидно-металлическая фаза находится в виде мелких включений, расположенных по границам пор твёрдых кусков агломерата. Она расплавляется вместе со шлаком и стекает в горн. При этом некоторая её часть может быть снова окислена при прохо-

ждении окислительных зон, присутствующих в фурменной области по реакциям



Заканчиваются процессы сульфидирования в горне печи за счёт обменных реакций между окислами никеля и металлическим и сульфидным железом, образовавшимся в шахте печи:



В случае применения пирита механизм штейнообразования аналогичен плавке с гипсом, но с некоторыми различиями. Пирит диссоциирует на элементарную серу и сульфид железа при температуре 600 °С, обогащая газовую фазу серой и её соединениями. Кроме этого, газовая фаза обогащается соединениями серы за счёт частичного окисления образовавшегося в печи FeS, чему способствует большая активная поверхность его кусков после диссоциации. Другая, неокислившаяся, часть сульфида железа расплавляется и, стекая в горн печи, играет там роль регулятора штейна. Таким образом, изменяя количество загружаемого пирита (или, иначе говоря, меняя содержание окислившегося в шахте печи сульфида железа), можно увеличивать или снижать выход штейна, снижая или повышая в нём тем самым содержание никеля. В то же время на состав штейна по-прежнему влияет полнота протекания в шахте печи восстановительно-сульфидирующих реакций.

При ухудшении этих условий, например снижении расхода кокса и увеличении расхода кислорода в дутье, уменьшается так называемый восстановительно-сульфидирующий потенциал печи, представляющий собой совокупность условий, в результате которых может восстановиться (и просульфидироваться) в единицу времени то или иное количество металлов. При ухудшении условий восстановления и сульфидирования компоненты шихты с трудом усваивают серу, содержащуюся в газах, что приводит к росту степени десульфуризации и дополнительным расходам сульфидизатора.

Степень десульфуризации – отношение серы, не принявшей участие в реакциях и ушедшей с отходящими газами, к загруженной с шихтой сере вычисляется по уравнению

$$D = (S_{\text{ших}} - S_{\text{шт}})/S_{\text{ших}}$$

Основное различие использование пирита и гипса заключается в том, что в случае применения последнего регулировка состава штейна производится исключительно за счёт восстановления и последующего сульфидирования разных количеств железа из шихты, что, конечно, осуществлять гораздо труднее.

#### 6.9.4. Особенности конструкции шахтной печи для плавки окисленных никелевых руд

Плавку окисленных никелевых руд осуществляют в шахтных печах большого сечения в плоскости фурм (рис. 6.8) – до 23,4 м<sup>2</sup> (1,6х14,6 м). От шахтных печей медной плавки они отличаются большей высотой (до 6,3 м), большим объемом внутреннего горна, отсутствием водяного охлаждения его стенок и профилем самой печи в вертикальном сечении.

В 1973 г. большая часть шахтных печей на отечественных никелевых заводах была переведена на систему испарительного охлаждения стенок шахты, что потребовало перехода от коробчатой конструкции кессонов к трубчатой.

Кессон испарительного охлаждения изготавливают из металлических труб диаметром 50–100 мм, сваренных между собой прерывистым швом. Каждая обогреваемая труба кессона соединена горизонтальными патрубками с выносными коллекторами: нижние концы с раздающим верхние – с собирающим. Через раздающий коллектор осуществляется питание кессонов водой, а через собирающий отводится пароводяная смесь. Ширина каждого кессона составляет 895 мм, длина – 5 260 мм. В нижней части каждого кессона имеется отверстие для ввода сопла фурмы. Для уменьшения теплопотерь в окружающую среду с наружной стороны трубчатых элементов кессонов имеется теплоизоляция и металлический кожух.

Количество трубчатых кессонов так же, как и обычных коробчатых, определяется размерами печи. Все кессоны обычно разделяют на несколько групп со спускными и подъемными коллекторами.

Система испарительного охлаждения предусматривает нагрев воды в трубчатых элементах до температуры кипения и частичное ее испарение. Известно, что 1 кг кипящей воды, испаряясь, отбирает из системы примерно 2 260 кДж тепла при атмосферном давлении. Дополнительно отбирается некоторое количество тепла на нагрев воды до температуры кипения. В системе же водяного охлаждения на нагрев того же количества воды от 10–15 до 40–50° С затрачивается всего 125–146 кДж тепла. Вполне очевидно, что для отвода одного и того же количества тепла при испарительном охлаждении требуется в 15–20 раз меньше воды, чем при охлаждении без испарения. Это позволяет использовать для охлаждения кессонов хотя и очищенную, более дорогую, но не содержащую солей и не дающую накипи воду. Кроме того, в процессе испарительного охлаждения появляется возможность получать пар давлением 700–1 000 кН/м<sup>2</sup>, который может быть использован для технологических целей и отопления.

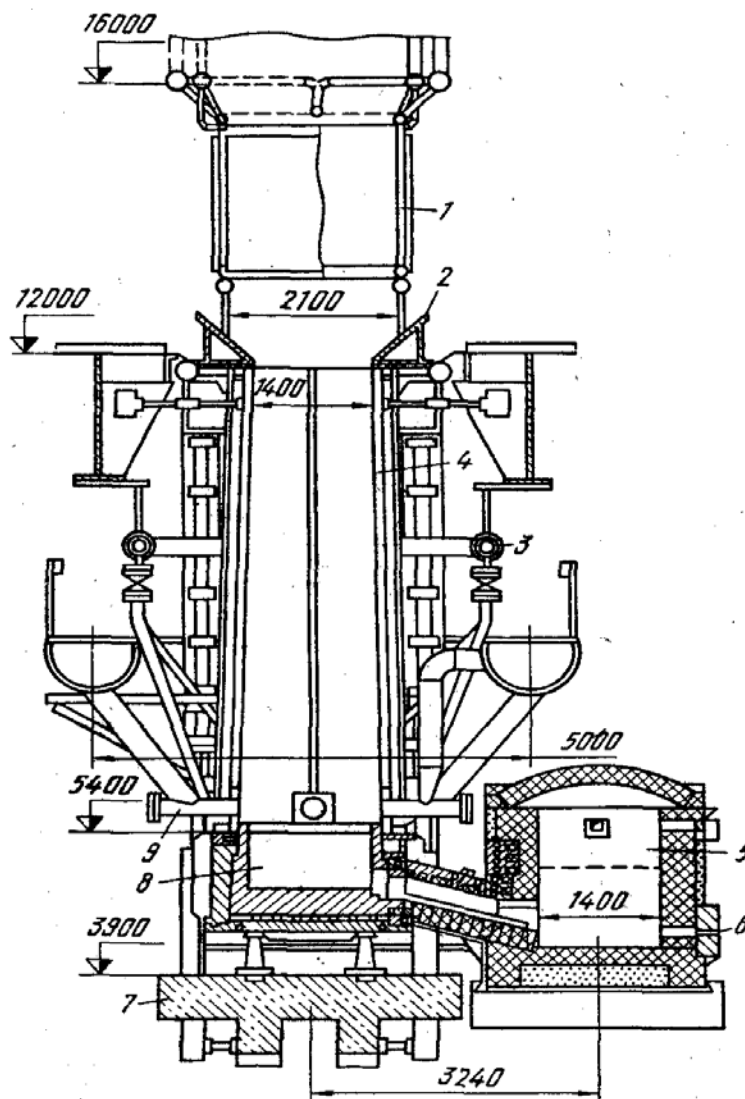


Рис. 6.8. Шахтная печь никелевой плавки с наружным горном и испарительным охлаждением шахты и колошника: 1 – колошник; 2 – загрузочная плита; 3 – коллектор для подвода воды; 4 – кессон испарительного охлаждения; 5 – наружный горн; 6 – шпуровое отверстие горна; 7 – фундамент; 8 – внутренний горн печи; 9 – фурма

Установка испарительного охлаждения работает следующим образом. Вода из барабана-сепаратора по спускным трубам поступает в кессоны, где нагревается до температуры кипения и частично испаряется. Смесь пара и воды по подъемным трубам поднимается в барабан-сепаратор, где пар отделяется от воды и направляется потребителю. Вместо испарившейся воды в барабан-сепаратор поступает очищенная вода. Смесь холодной и горячей воды вновь поступает в кессоны испарительного охлаждения. Таким образом, в установке осуществляется многократная циркуляция, которая может быть естественной (за счет разности плотностей воды в спускной трубе и пароводяной смеси в подъемной трубе) и принудительной.

Выпуск шлака осуществляют непрерывно из наружного горна через летку, откуда он по желобу поступает на грануляцию. Штейн выпускается периодически через шпур по мере потребности конвертерного передела.

Газы шахтных печей направляют на пылеулавливание. Пылеулавливающая система состоит, как правило, из футерованного сборного газохода, оборудованного пылевыми бункерами, скрубберов испарительного охлаждения и батарейных циклонов. Очищенные газы транспортируются в трубу дымососами. Уловленная пыль возвращается на подготовку шихты.

### 6.9.5. Плавка окисленных никелевых руд на ферроникель

Наибольшее распространение в мире для переработки ОНР получила электроплавка на ферроникель. Почти повсеместно применяется способ норвежской компании «Элкем», заключающийся в предварительном нагреве и частичном восстановлении руды в трубчатой вращающейся печи и электроплавке горячего огарка. Прокалка обеспечивает удаление гигроскопической и кристаллизационной влаги, а частичное восстановление руды способствует значительному снижению расхода электроэнергии при последующей электроплавке.

Для электроплавки применяют электропечи большой мощности; удельный проплав руды составляет от 3,5 до 14 т/(м<sup>2</sup>·сут). На большинстве заводов плавят руду, содержащую 2,5% Ni, но не ниже 1,3–1,6 % Ni. Отношение железа к никелю не превышает 10 : 1.

В процессе плавки получают черновой ферроникель, содержащий 15–30 % (Ni + Co). Извлечение никеля составляет 88–95 %. Содержание кобальта в ферроникеле достигает 0,3–0,7 %, его не отделяют от никеля и железа. Ферроникель рафинируют от примесей C, Si, Cr, P, S. Плавку ведут на маложелезистые шлаки, содержащие 6–8 % FeO, 46–53 % SiO<sub>2</sub>, до 35 % MgO.

Например, на никелевом заводе в Дониамбо (Новая Каледония) производство ферроникеля имеет переделы усреднения руды в штабелях, сушки в барабанах с 25 до 18 % влаги, отгрохачивания класса + 50 мм, обжига в трубчатой печи с 3–5 % антрацитового штыба при температуре 900 °С, электроплавки на ферроникель, рафинирования содой в ковшах и конвертирования для удаления примесей.

Завод имеет семь трубчатых печей длиной 72 м, диаметром 3,1 м, обслуживающих восемь электропечей «Элкем» и четыре трубчатые печи длиной 95 м, диаметром 4 м, обслуживающие три электропечи «Демаг». Огарок из трубчатых печей кубелями подается на рудно-термические печи.

Печь фирмы «Элкем» – круглая диаметром 12,5 м с трансформатором мощностью 11 МВт, площадь пода 123 м<sup>2</sup>, удельная мощность 89 кВт/м. Печи фирмы «Демаг» – прямоугольные, шестиэлектродные с площадью пода 430 м, мощностью 48 МВт, удельная мощность 77 кВт/ м, самоспекающиеся электроды диаметром 1 400 мм.

Ферроникель выпускается в ковш с расплавленной содой, затем продувается в вертикальных конвертерах для окисления кремния, хрома, углерода. Рафинированный ферроникель с 25 % Ni разливается в слитки.

Руды, поступающие на переработку, содержат 2,3–2,8 % Ni + Co, 14–20 % Fe, 32–37 % SiO<sub>2</sub>, 20–24 % MgO, 3 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Удельный расход электроэнергии равен 660 кВтч на 1 т сухой руды. Извлечение никеля в ферроникель 90–93 %. Шлак гранулируется морской водой.

Из части ферроникеля получают файнштейн. Для этого ферроникель в вертикальном конвертере с боковым дутьем продувается воздухом с жидкой серой. Полученный сплав с 8–10 % и > S в другом конвертере продувается до 60 % Ni, 25 % Fe, 4 % Co, остальное – S, и, наконец, в третьем 20-тонном горизонтальном конвертере доводится расплав до файнштейна.

Совершенствование тепловых процессов плавки может идти в нескольких направлениях.

Возможны увеличение количества вдуваемого воздуха, сооружение воздухонагревателей с независимым отоплением и внедрение дутья, нагретого до 400 °С – на заводах, где расход дутья относительно невелик и нет кислородной станции; повышение концентрации кислорода в дутье до 28 % на заводах, где расход дутья доведен до предельного уровня. Эти мероприятия повысят производительность шахтных печей и снизят удельный расход кокса.

Улучшить качество подготовки руды к плавке можно за счет использования прочных и прокаленных окатышей или брикетов. Равномерный ситовой состав и повышенный насыпной вес должны обеспечить более равномерное распределение дутья по шахте печи, улучшить аэродинамическую стабильность столба шихты и уменьшить вынос пыли. Плавка такого сырья позволит увеличить расход дутья, улучшить степень использования кислорода дутья, снизить удельный расход кокса, увеличить производительность печи.

Повышение прочности и размера кусков кокса позволит улучшить газопроницаемость столба шихты и, как следствие, повысить производительность и снизить расход кокса – в пределах экономической целесообразности.

Снижение температуры плавления шлаков может увеличить производительность печи и даст экономию кокса. Если жидкоплавкость шлака достигается повышением содержания в нем FeO, то при этом следует учитывать вероятность увеличения потерь никеля и кобальта со шлаками.

Создание более совершенных конструкций шахтной печи с герметичным колошником улучшит показатели плавки, облегчит условия труда, позволит механизировать и автоматизировать обслуживание печи.

Кроме того, в шахтной печи возможно ведение плавки на штейн и на ферроникель.

## 7. КОНВЕРТИРОВАНИЕ МЕДНЫХ, НИКЕЛЕВЫХ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ШТЕЙНОВ

Конвертирование – окислительный процесс, заключающийся в обработке сульфидных расплавов кислородсодержащими газами (воздух, кислородно-воздушная смесь) с целью количественного удаления железа, а также (частично или полностью) и серы. Технологические особенности конвертирования штейнов определяются их составом и схемой дальнейшей переработки. Так, при конвертировании медных штейнов удаляют примеси серы и получают черновую медь, содержащую менее 1 % примесей.

При конвертировании медно-никелевых штейнов имеют другую цель – получение медно-никелевого фанштейна, представленного преимущественно сульфидами меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  и никеля  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . Для этого необходимо окислить сульфид  $\text{FeS}$  и перевести в шлак оксид  $\text{FeO}$ . Медно-никелевые штейны содержат кобальт, который необходимо сохранить в фанштейне.

Никелевые штейны отличаются содержанием до 20 % никеля и железа в форме металлической фазы. Целью конвертирования является получение никелевого фанштейна с минимальным содержанием железа.

### 7.1. Теоретические основы процесса конвертирования

Медные штейны, содержащие в зависимости от условий их получения от 10 до 60 % меди, состоят в основном из меди, железа и серы в форме сульфидов.

Исследуя строение и состав медных штейнов, В.Я. Мостович определил, что устойчивыми сульфидами, составляющими основную часть штейна, являются  $\text{FeS}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Ничтожно малые упругости диссоциации этих сульфидов подтверждают их устойчивость при высоких температурах. Кроме того, штейны могут содержать в различных сочетаниях и количествах ряд ценных компонентов (золото, серебро, селен, теллур, никель, цинк, свинец и др.), а также вредные примеси (мышьяк, сурьма, висмут и др.).

#### 7.1.1. Особенности состава медных штейнов

Существенной особенностью медных штейнов является наличие в них кислорода в виде высших окислов железа, что было установлено работами ряда исследователей (В.Я. Мостович, Ф. Гаулей, Х.К. Аветисян, П. Друммонд).

В связи с этим реальные заводские штейны отличаются от теоретически рассчитанных составов тем, что все Fe и часть  $\text{FeS}$  замещаются ферритами, которые для упрощения принимают целиком за магнетит. Содержание



магнетита в штейнах тем выше, чем штейн беднее по меди, цинк в полиметаллических штейнах присутствует, как правило, в форме сульфида  $ZnS$  с изоморфной примесью железа.

Свинец может быть представлен частично металлической формой, частично сульфидом типа галенита, частично эвтектикой галенита с борнитом.

Продувка штейна представляет сильно окислительный процесс, производимый энергичным продуванием сжатого воздуха через слой расплавленного жидкого штейна. Задачей этой операции является окисление железа и серы из штейна и перевод железа в шлак, а серы в газы для освобождения связанной с ними меди и получения ее в свободном металлическом состоянии.

От содержания меди в штейнах зависят показатели процесса их продувки, расход воздуха, продолжительность продувки, количество флюсов образующегося шлака и тепловой режим процесса.

Из анализа состава медных штейнов вытекает вывод об обратной пропорциональности, существующей между содержанием железа и меди в штейне: чем больше в нем полусернистой меди, тем, соответственно, меньше сернистого железа.

Таблица 7.1

Состав штейна в пересчёте на 1% меди

Элементарный состав, %					На 1% меди, %		
Cu	Fe	S	O <sub>2</sub>	Σ	Fe	S	Σ
10	57,66	25,8	6,54	100	5,77	2,58	8,35
20	49,32	25,3	5,38	100	2,47	1,27	3,73
30	41,00	24,8	4,21	100	3,37	0,83	2,19
40	32,68	24,3	3,02	100	0,82	0,61	1,42
50	24,80	23,30	1,90	100	0,5	0,47	0,96
60	16,21	23,09	0,7	100	0,27	0,38	0,65

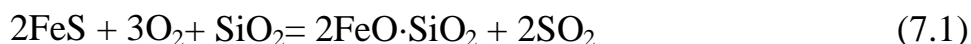
Суммарное количество подлежащих окислению железа и серы значительно у бедных штейнов и убывает по мере увеличения содержания меди в штейне при отнесении этого количества к единице меди; соответствующие данные приведены в [табл. 7.1](#).

### 7.1.2. Химизм конвертирования

Организационно процесс конвертирования медных штейнов делится на два периода. В основе первого периода, называемого на практике набором массы, лежат процессы окисления сульфидов железа и перевода образовавшихся его оксидов в шлак, а серы в газы.

Благодаря высокой температуре (1 250–1 300 °С) и тесному контакту расплавленных сульфидов с кислородом воздуха реакция окисления сульфидов происходит с достаточно большой скоростью, обеспечивающей высокое использование кислорода (более 90 %), несмотря на весьма короткое время (де-

сятые доли секунды) контакта воздуха с ванной жидкого штейна. Основной реакцией продувки штейна в его первом периоде является окисление сернистого железа и ошлакование образующихся окислов железа кремнеземом, добавляемым в конвертер в качестве флюса:



Выделяющегося тепла процесса с избытком достаточно для поддержания и некоторого повышения температуры процесса первого периода.

Кроме того, в первом периоде за счет окисления закиси железа кислородом воздуха образуется магнетит:



В первом периоде протекают также реакции



По мере непрерывной продувки штейна содержание сернистого железа и количество загруженного кварцевого флюса постепенно убывают, и в ванне накапливается шлак, состоящий в основном из силиката закиси железа или, точнее, из ферросиликатов.

Накапливающийся шлак конвертерного процесса периодически удаляют из конвертера при небольшом перерыве в дутье обратным поворотом конвертера и выводом фурм из ванны, шлак сливают в ковш, и убыль ванны заполняется новой порцией жидкого штейна. Кварцевый флюс вводят непрерывно во время процесса через специальные устройства или периодически совками через горловину.

При продувке относительно бедных штейнов происходит значительный подъем температуры, позволяющий присаживать и расплавлять в конвертере некоторые количества холодных присадок в виде штейновых корок от ковшей и желобов, сплесков черновой меди, привозных штейнов других заводов и прочих, богатых медью материалов. Добавкой этих материалов, подвергающихся расплавлению в конвертере за счет тепла его перегретой жидкой ванны, достигается понижение температуры конвертера, и поэтому количеством холодных присадок регулируется температура процесса и достигается сохранение футеровки от быстрого прогара. Количество присаживаемых в конвертер холодных материалов составляет 15–35 %, а при форсированном ходе продувки бедных штейнов и более 40 %.

Периодическим набором жидкого штейна, его продувкой и сливом образовавшегося конвертерного шлака производится постепенное удаление железа и обогащение штейна медью и параллельно с ней – золотом и серебром.

Сера, связанная с окисляющимся железом, уходит с отходящими газами в виде сернистого ангидрида и частично в виде серного ангидрида.

По мере окисления сернистого железа и ошлакования образующихся окислов железа ошлакованию подвергаются также содержащиеся ранее в штейне окислы железа, перешедшие в него в предшествующем процессе отражательной или шахтной плавки.

Благодаря обогащению штейна медью растворимость в штейне окислов железа постепенно понижается, и они переходят в шлак.

При приближении штейновой ванны конвертера к составу полусернистой меди добавка новых порций штейна прекращается, и всё оставшееся железо вместе со связанной с ним серой окисляется продолжительной продувкой. В момент окончания окисления и ошлакования всего железа производится поворот конвертера, подъём фурм из жидкой ванны, остановка дутья и слив всего образовавшегося шлака с поверхности штейновой ванны конвертера. Обогащенный до состава полусернистой меди штейн, содержащий 70–80 % меди и 2–21 % серы, носит название белого матта.

Получением белого матта заканчивается первый период продувки штейна.

Если присутствие сернистого железа в штейне защищало полусернистую медь от окисления за счет кислорода продуваемого воздуха, то во втором периоде продувка белого матта, лишённого сернистого железа, ведёт непосредственно к энергичному окислению полусернистой меди. Однако отличные от свойств сернистого железа термодинамические свойства полусернистой меди приводят при этом окислительном процессе не к образованию закиси меди, а непосредственно к выделению металлической меди:



Эту реакцию представляют в виде двух одновременно идущих реакций:



Во втором периоде, в отличие от первого, в отходящих газах более высокая концентрация сернистого ангидрида. Он характеризуется полным отсутствием шлакообразования и, следовательно, отсутствием необходимости флюсования.

Образовавшаяся во втором периоде медь по насыщению ею полусернистой меди (до 82 %) выделяется в отдельную жидкую металлическую фазу в нижней части ванны благодаря большой разнице между удельными весами меди и белого матта: 8,22 (жидкая медь) и 5,7 (твёрдая полусернистая медь). При первоначальном малом количестве выделяющейся меди она легко циркулирует вместе с бурлящей массой штейна под действием энергично поступающего в конвертер дутья. По мере же накопления значительной массы тя-

желой меди она скапливается на дне конвертера и вследствие бокового расположения фурм выходит из сферы влияния дутья. Продувка заканчивается после полного окисления белого матта и перевода всей полусернистой меди в черновую медь.

Золото и серебро, растворенные в медном штейне и сконцентрировавшиеся в белом матте, следуют за металлической медью и переходят в первую же порцию выделившейся на дно ванны черновой меди. Полный переход золота в черновую медь происходит быстро, в течение первых десятков минут продувки белого матта; выделение серебра и переход его в медь несколько отстает, но все же значительные его количества переходят в металлическую медь, а почти полный переход серебра в медь завершается ещё до выделения всей меди из белого матта. Прекращение продувки производится в момент практического окисления до меди последних остатков белого матта. По выключении дутья немедленно начинается разливка черновой меди из конвертера.

Процесс конвертирования в общем виде можно выразить следующими реакциями:



Целью процесса конвертирования медных никельсодержащих штейнов является получением черновой меди путем удаления железа, никеля и кобальта со шлаком, серы с газами в виде  $\text{SO}_2$ . Медь в процессе конвертирования должна быть с максимальной полнотой извлечена в черновую медь, а никель и кобальт – в сухой свернутый никелевый шлак.

### 7.1.3. Термодинамика реакций конвертирования

В штейнах присутствуют сульфиды многих металлов (для медных штейнов главнейшими являются сульфиды железа и меди), последовательность окисления которых зависит от концентрации сульфидов в расплаве, температуры расплава и физико-химических свойств сульфидов и образующихся при их взаимодействии с кислородом окислов.

О возможности протекания какой-либо реакции в условиях конвертирования и предпочтительной вероятности протекания одной реакции по сравнению с другой можно судить по величине убыли изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$ .

В ряду сульфидов прочность их возрастает от свинца к цинку, а сернистое железо является в этом ряду одним из наименее прочных сульфидов. Напротив, в ряду окислов прочность их возрастает от меди к цинку и закись железа является одной из наиболее прочных окислов. Эти обстоятельства указывают на то, что в рассматриваемом случае из расплава сульфидов при его продувке воздухом в первую очередь должно удаляться сернистое железо и в последнюю очередь полусернистая медь.

Этот порядок окисления сульфидов металлов в расплаве подтверждают и данные о величинах изменения изобарно-изотермических потенциалов реакций окисления сульфидов.

При уменьшении содержания сульфида железа в расплаве снижается упругость его диссоциации и увеличивается давление диссоциации растворенной в расплаве закиси железа. Оба эти явления ведут к повышению  $G$  реакции окисления сернистого железа, что в определенный момент может привести к равенству его с  $\Delta G$  реакции окисления другого сульфида металла, присутствующего в расплаве. Иначе говоря, по мере выгорания из расплава сульфида железа условия его окисления будут ухудшаться, а условия окисления других сульфидов улучшаться.

Заметное окисление полусернистой меди в процессе конвертирования наблюдается при уменьшении содержания железа в расплаве до 1 % и ниже.

Тем не менее в течение первого периода конвертирования окисление полусернистой меди практически невозможно, пока в ванне имеется сульфид железа, т.к. образующаяся закись меди взаимодействует с имеющимися в расплаве сульфидами.

Во втором периоде конвертирования полусернистая медь окисляется по реакции (7.3), а образовавшаяся закись меди весьма интенсивно реагирует с полусернистой медью с выделением сернистого газа и образованием металлической меди по реакции (7.7).

Изучение кинетики реакции (7.7) с одновременным изменением концентрации  $SO_2$  в газовой фазе показали, что температура начала взаимодействия полусернистой меди и закиси меди лежит в интервале 420–440 °С.

С существенной скоростью эта реакция протекает при 700–800 °С, а при температурах 1 000–1 200 °С взаимодействие протекает настолько интенсивно, что уже при 1 100 °С процесс заканчивается за 3 мин. Образовавшаяся при продувке белого матта металлическая медь, сначала растворяется в сульфидном расплаве, а когда предел растворимости меди в полусернистой меди достигнут, в расплаве образуется два слоя. Нижний слой – черновая медь, в которой растворено некоторое количество полусернистой меди, а верхний слой – сульфидный расплав, насыщенный медью до предела.

Воздух при продувке подается все время в верхний слой. Пока в конвертере существует верхний слой, содержание серы в сульфидном расплаве остается постоянным, поэтому и процесс выгорания серы из расплава в этот промежуток времени идет с примерно постоянной скоростью. После исчезновения верхнего слоя воздух продолжают подавать для удаления серы, связанной с растворенной в расплаве полусернистой медью. Скорость выгора-

ния серы при этом снижается по мере уменьшения в нем концентрации  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Процесс заканчивается, когда сера удалена из расплава до требуемого предела (0,02–0,3 %), «передува» быть не должно.

В табл. 7.2 приведены значения  $\Delta G$  для основных реакций, протекающих в конвертерной ванне медных никельсодержащих штейнов. Эти реакции можно условно разбить на две группы, соответствующие двум периодам конвертирования.

Таблица 7.2

Изменение изобарно-изотермических потенциалов  
основных реакций конвертирования

Уравнение реакции	Значения измерений изобарно-изотермического потенциала, Дж/моль		
	1 200 °С	1 300 °С	1 400 °С
<i>Первый период</i>			
1. $3/5\text{FeS} + \text{O}_2 = 1/5\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/5\text{SO}_2$	-237 462	-230 531	-220 062
2. $2/3\text{FeS} + \text{O}_2 = 2/3\text{FeO} + 2/3\text{SO}_2$	-231 700	-227 410	-217 375
3. $6\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	-317 980	-284 204	-230 120
4. $2/7\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{O}_2 = 6/7\text{NiO} + 4/7\text{SO}_2$	-252 294	-231 154	-235 670
5. $2/3\text{CoS} + \text{O}_2 = 2/3\text{CoO} + 2/3\text{SO}_2$	-271 805	-262 380	-260 409
6. $2/3\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2/3\text{Cu}_2\text{O} + 2/3\text{SO}_2$	-167 700	-170 518	-155 400
7. $9/7\text{NiO} + \text{FeS} = \text{FeO} + 3/7\text{Ni}_3\text{S}_2 + 1/7\text{SO}_2$	-23 144	-23 092	-22 978
8. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeO}$	-104 424	-99 066	-109 755
9. $\text{CoO} + \text{FeS} = \text{CoO} + \text{FeS}$	-103 675	-117 405	-127 399
10. $\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{SiO}_2 = 5(2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2) + \text{SO}_2$	-715	-33 649	-69 659
11. $2\text{FeO} + \text{SiO}_2 = 2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$	-17 200	-20 571	-24 137
12. $2/3\text{FeS} + \text{O}_2 + 1/3\text{SiO}_2 = 1/3(2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2) + 2/3\text{SO}_2$	-248 900	-245 315	-241 512
<i>Второй период</i>			
13. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Cu} + \text{SO}_2$	-143 243	-131 379	-118 509
14. $1/2\text{Ni}_3\text{S}_2 + 2\text{Cu} = 3/2\text{Ni} + \text{Cu}_2\text{S}$	-10 450	-125 400	-273 253
15. $\text{Ni} + \text{Cu}_2\text{O} = \text{NiO} + 2\text{Cu}$	-24 181	-11 507	-8 465
16. $2\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$	-63 131	-56 589	-50 099

По величине убыли изобарно-изотермического потенциала реакций конвертерного процесса следует ожидать, что при контакте с кислородом воздуха все компоненты расплавленного штейна будут окисляться (реакции 1–6).

Однако большая величина убыли изобарно-изотермического потенциала из рассмотренных реакций и преобладающее содержание железа в штейне по сравнению с никелем и кобальтом создает условия для протекания в первую очередь реакций окисления сульфида железа с образованием магнетита (реакции 1, 2). Кроме того, высокие отрицательные значения  $\Delta G$  реакций взаимодействия оксидов цветных металлов с сульфидом железа (реакции 7–9) обеспечивают возможность обратного перехода цветных металлов в сульфидную форму. Таким образом, в условиях энергичного взаимодействия

сульфидов металлов с кислородом воздуха результатом продувки штейна в конвертере в течение определенного времени будет процесс окисления сульфида железа.

Однако по ходу продувки экранирующее действие железа по мере его ошлакования непрерывно убывает, поскольку его концентрация в сульфидной массе снижается. При этом в связи с изменением соотношения активностей компонентов сульфидной массы увеличивается вероятность окисления сульфидов цветных металлов по реакциям 4, 5, 6.

Интенсивному окислению сульфида меди препятствует энергично протекающая реакция 8. Это дает возможность сохранения относительно полного количества меди в сульфидной массе до вывода из нее железа. В отличие от сульфида меди, сульфид никеля начинает заметно окисляться при достижении концентрации, приблизительно равной концентрации сульфида железа, т.е. в конце первого периода, поэтому содержание никеля в шлаках холостой продувки, как правило, выше, чем в шлаках первой продувки. Кроме того, это обстоятельство подтверждается тем, что значение  $\Delta G$  реакций окисления сульфидов никеля и железа примерно одинаковы, а  $\Delta G$  реакции обменного взаимодействия оксида никеля и сульфида железа (реакция 7) существенно меньше, чем реакции взаимодействия оксида меди с сульфидом железа (реакция 8).

Наиболее подверженным необратимому окислению из сульфидов цветных металлов оказывается сульфид кобальта. Заметное его окисление начинается при снижении концентрации железа в сульфидной массе менее 15%, что обусловлено более высоким значением  $\Delta G$  реакции окисления кобальта (реакция 5) по сравнению с реакцией обменного взаимодействия (реакция 9).

Так же, как и для никеля, для кобальта характерно повышение его концентрации в шлаках холостой продувки по сравнению со шлаками первой продувки.

Проанализировав термодинамические показатели первого периода конвертирования по величине убыли изобарно-изотермического потенциала реакций окисления сульфидов и с учетом их активностей в сульфидной фазе, металлы можно расположить в ряд Fe – Co – Ni – Cu. Из этого ряда следует, что вначале будут протекать реакции окисления сульфида железа, затем кобальта, никеля и меди.

Образующийся при окислении сульфида железа вюстит по мере его накопления в ванне конвертера и при условии подачи песчаника будет образовывать с ним фаялит (реакция 11). Как следует из приведенных значений  $\Delta G$ , развитию этой реакции будет способствовать повышение температуры процесса. Одновременно с образованием фаялита в процессе окисления может происходить реакция окисления вюстита до магнетита (реакция 3), однако с повышением температуры процесса конвертирования вероятность этой реакции несколько снижается.

Разрушению образующегося магнетита в конвертере будет способствовать реакция 10. Для развития этой реакции в условиях конвертиро-

вания необходимо присутствие диоксида кремния. Сульфид железа, содержащийся в сульфидной массе, восстановить магнетит не может, т.к.  $\Delta G$  реакции  $\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 = 10\text{FeO} + \text{SO}_2$  имеет положительное значение при температуре процесса. Реакция восстановления магнетита сульфидом железа в присутствии диоксида кремния будет протекать лишь в условиях повышенных температур конвертирования.

Таким образом, анализ термодинамики реакции первого периода конвертирования показывает, что в первую очередь будет происходить окисление сульфида железа до магнетита в условиях относительно низких температур конвертирования и до фаялита – при повышении температуры и в присутствии диоксида кремния. Окислению сульфида меди будет препятствовать наличие сульфида железа в массе, и образование оксида меди будет возможно при почти полном окислении сульфида железа. Окисление сульфида никеля и еще в большей степени сульфида кобальта будет зависеть от содержания сульфида железа в массе, с его уменьшением будет возрастать количество окисленного никеля и кобальта.

После почти полного удаления железа из сульфидной массы в шлак в конвертере получают все большее развитие реакции окисления сульфидов цветных металлов. Большее значение  $\Delta G$  реакции окисления сульфида меди до металлической меди (реакция 13) и высокая концентрация меди в белом мате по сравнению с никелем будут способствовать преобладанию этой реакции над другими.

По мере накопления металлической меди в конвертерной ванне будет происходить образование двух несмешивающихся между собой жидкостей – сульфидной, по составу близкой к составу белого матта, и металлической, имеющей состав, %:  $\text{Cu} = 89\text{--}92$ ,  $\text{Ni} = 5\text{--}9$ ;  $\text{S} = 1\text{--}2$ . При этом по ходу продувки будет меняться количественное соотношение этих фаз. Накопление металлического никеля в металлической фазе будет способствовать протеканию реакции взаимодействия сульфида никеля с металлической медью (реакция 14), о чем свидетельствует отрицательное значение  $\Delta G$  этой реакции. Полнота протекания этой реакции будет зависеть от температуры процесса. Повышение температуры в ходе второго периода будет способствовать увеличению выхода металлического никеля и повышению его содержания в металлической фазе. Если проводить процесс «варки» меди при пониженных температурах, то выход металлического никеля снижается, и создаются условия для непосредственного его перехода в шлак из сульфида, минуя металлическое состояние (реакция 4). В этом случае к моменту исчезновения сульфидной фазы металлическая будет иметь минимальное содержание никеля, и черновая медь получится с пониженным его содержанием при меньшем передувке, что способствует снижению соотношения  $\text{Cu}/\text{Ni}$  в сухом свернутом шлаке.

После полного исчезновения сульфидной фазы в конвертере (примерно 20–30 мин до окончания продувки) начинают интенсивно протекать реакции окисления металлического никеля до образования закиси (реакция 15). Этот



период характеризуется резким повышением температуры за счет большого выделения тепла при окислении и увеличением количества образующегося сухого свернутого шлака. На развитие реакции окисления никеля закисью меди будет влиять температура процесса. С понижением температуры равновесие реакции сдвигается в сторону образования закиси никеля и металлической меди, а повышение температуры сдвигает равновесие реакции в сторону образования металлического никеля и закиси меди, о чем свидетельствует отрицательное значение  $\Delta G$  реакции 15. Проведенные теоретические расчеты показывают, что за счет протекания реакции 15 с повышением температуры до 1 350 °С увеличивается соотношение Cu/Ni в сухом свернутом шлаке до 3/1, при снижении температуры процесса до 1 150 °С соотношение Cu/Ni в шлаке уменьшается до 1/1. Для увеличения количества образующейся закиси никеля необходимо в конвертере иметь избыток закиси меди, которая образуется при окислении металлической Cu по реакции 16. По расчетным данным, для более полного удаления никеля из металлической фазы в расплаве необходимо иметь около 9–11% Cu<sub>2</sub>O от веса черновой меди, что соответствует массовой доле кислорода 0,8–1,1 %.

Анализ термодинамики реакций второго периода конвертирования показывает, что в первую очередь происходит окисление Cu, а затем Ni до металлического состояния. После исчезновения сульфидной фазы получает развитие реакция окисления никеля до закиси, при этом для более полного его протекания необходимо вести процесс при пониженных температурах, что способствует уменьшению содержания никеля в черновой меди и снижает содержание Cu<sub>2</sub>O в сухом свернутом шлаке.

#### 7.1.4. Условия окисления и шлакообразования в конвертере

Воздух поступает в штейновую ванну мощной струей со скоростью истечения при обычных давлениях дутья – 100–200 м/с и разбивает примыкающие к ней слои расплава на мелкие капли. При этом внутри слоя жидкой фазы образуется сплошной газовый факел, насыщенный мелкими брызгами сульфидов. Это позволяет считать, что окисление сульфидного расплава в конвертере происходит не в условиях недостатка кислорода, а в условиях местного его избытка. Вместе с окислением капель сульфидного расплава, находящихся внутри факела, образуемого основной массой вдуваемого в конвертер воздуха, происходит окисление сульфидов на границе факела с расплавом, а также на поверхности мелких пузырей, появляющихся за счет дробления части вдуваемого воздуха.

Большая скорость поступления воздуха в конвертер обуславливает низкую температуру на участке штейновой ванны, примыкающей к фурменной зоне, в результате чего образуются фурменные настывы. В конце горизонтального участка проникновения струи в штейновую ванну, протяженность которой не превышает 200–250 мм, развивается высокая температура,

существенно отличающаяся от средней температуры ванны, и достигает порядка 1 400–1 500 °С.

Сравнение  $\Delta G$  реакций окисления сернистого железа с образованием закиси железа и магнетита показывает, что на начальном участке зоны окисления, где низкая температура сочетается с местным избытком кислорода, более вероятно окисление сульфида железа с образованием магнетита:



Преимущественному образованию магнетита, а не закиси железа в зоне прямолинейного участка дутьевого факела благоприятствует также реакция (7.2), характеризующаяся большими отрицательными величинами  $\Delta G$ .

В зоне максимальных температур дутьевого факела условия протекания реакции (7.2) ухудшаются. При одинаковых температурах численные изменения изобарно-изотермического потенциала реакций окисления сернистого железа с образованием закиси железа и магнетита близки между собой, поэтому эти процессы могут протекать одновременно. В зоне дутьевого факела окисление сернистого железа идет с образованием и магнетита, и закиси железа.

Магнетит, образующийся в конвертере при продувке сульфидного расплава, а также магнетит, поступивший в конвертер со штейном, может восстанавливаться сернистым железом. Однако восстановление магнетита в конвертере по реакции



практически невозможно, т.к. эта реакция протекает при температуре превышающей 1 400 °С.

Иная картина наблюдается при восстановлении магнетита сернистым железом в присутствии кварца по реакции



(которая начинает протекать при температурах выше 1 140 °С).

На скорость протекания реакции (7.14) влияет прежде всего температура, а также наличие тесного контакта между ее участниками. Так как кварц загружается в конвертер в виде кусков размером до 100 мм, а плотность кварца (около 2,3 г/см<sup>3</sup>) намного меньше плотности шлака (около 4 г/см<sup>3</sup>) и тем более штейна (около 5 г/см<sup>3</sup>), то даже при бурном перемешивании ванны куски кварца не могут проникнуть глубоко внутрь расплава. Поэтому реальные возможности восстановления магнетита создаются лишь в верхних слоях ванны. Таким образом, при конвертировании штейнов в горизонтальных конвертерах с подачей кварцевого флюса сверху через горловину зона окисления сульфидов и зона шлакообразования разобщены. Несовершенство контакта между участниками реакции (7.14) приводит к тому, что значительная

часть не успевает восстановиться и переходит в конвертерные шлаки, где его содержание составляет от 10 до 25 %. Основной же составляющей конвертерных шлаков является фаялит, содержание которого обычно 70–80 %.

Состав конвертерного шлака зависит от стадии процесса, температуры в конвертере, содержания меди в штейне, качества флюса и способа введения его в конвертер, способа работы на конвертерах. Составы конвертерных шлаков приведены в [табл. 7.3](#).

Таблица 7.3

Состав конвертерных шлаков, %

	SiO <sub>2</sub>	Fe	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S
Шлак первого слива	24	50,9	0,9	1,6	2,6
Промежуточный шлак	22	51	0,9	1,8	0,7
Шлак последнего слива	21	42,5	2,0	2,0	0,21

Практические пределы содержания SiO<sub>2</sub> в шлаках – 18–27 %, железа – 45–55 %. Теоретическое количество шлака на 1 т штейна приведено в [табл. 7.4](#).

Таблица 7.4

Теоретическое количество шлака на 1 т штейна следующее

Содержание меди в штейне, %	Количество шлака на 1 т штейна, кг	Содержание меди в штейне, %	Количество шлака на 1 т штейна, кг
20	954	50	478
25	876	55	398
30	796	60	240
35	716	70	160
40	636	75	80
45	558		

Содержание меди в конвертерных шлаках составляет 1,5–5,0 %. Медь в шлаке присутствует в основном в форме сульфидов (борнита и халькопирита) и в незначительных количествах в форме окиси меди и металлической меди.

### 7.1.5. Поведение примесей при продувке штейна

Никель в медных штейнах присутствует в незначительных количествах в форме Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Сульфид никеля окисляется до NiO, в основном переходит в шлак во втором периоде, а в черновой меди никеля остается до 0,5–0,7%.

Цинк присутствует в штейне в виде ZnS. Поведение цинка при конвертировании штейнов аналогично поведению железа (ZnS окисляется до ZnO),

с той лишь разницей, что обычно 15–20 % от его содержания в штейне уносится вместе с газами в виде пыли.

Свинец присутствует в штейне в виде PbS. Значительная часть сернистого свинца окисляется с образованием окиси свинца после окисления основной массы FeS и ZnS. При наличии SiO<sub>2</sub> окись свинца легко шлакуется с образованием легкоплавких шлаков. Частично свинец выходит с газами и осаждается вместе с ZnO.

Сурьма и мышьяк присутствуют в штейне в виде арсенидов и антимонидов. При продувке они частично летят с газами в виде летучих оксидов, частично переходят в шлак в виде пятиокисей, образуя с окислами других металлов арсенаты и антимонаты. Остаточное содержание этих элементов в черновой меди обычно не превышает 0,1 %.

Селен и теллур, связанные главным образом с благородными металлами, выгорают не полностью и частично переходят в черновую медь, где их содержание исчисляется тысячными долями процента.

Золото и серебро при плавке всегда концентрируются в штейне, где содержание их определяется количеством в исходном сырье.

В итоге благородные металлы почти полностью оказываются в черновой меди, и лишь небольшая часть их теряется с конвертерными шлаками.

### 7.1.6 Особенности конвертирования медно-цинковых штейнов

В полиметаллических штейнах присутствует до 9–10 % цинка в форме ZnS.

Поведение сульфида цинка при конвертировании штейнов аналогично поведению FeS с той разницей, что некоторое количество цинка (около 15–20 % от количества цинка, присутствующего в штейне) возгоняется; большая часть цинка, как и железа, при конвертировании переходит в шлак. Сульфид цинка может окисляться при приблизительно одинаковой концентрации с сульфидом железа в расплаве. В процессе конвертирования штейна заметное окисление ZnS наблюдается вскоре после начала продувки штейна. Возгонка цинка в процессе конвертирования объясняется отчасти некоторой летучестью ZnS при температуре процесса и протеканием побочных реакций, которые сопровождаются появлением легкоиспаряющегося металлического цинка.

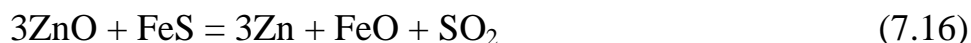
Реакция



при температуре конвертирования не может играть значительной роли в возгонке цинка.

Удаление цинка в газы при конвертировании медных штейнов по этой реакции при 1 150 °С составляет 3 % от исходного количества цинка в штейне.

Близкие значения равновесного давления пара цинка могут получаться при взаимодействии ZnO с другими сульфидами штейна, идущем по реакциям



В конце первого и начале второго периодов процесса имеет место взаимодействие металлической меди с ZnS:



Интенсивное протекание этой реакции выше 1 000 °С было подтверждено экспериментально.

### 7.1.7. Продукты конвертирования медных штейнов

Продуктами конвертирования медных штейнов являются конвертерный шлак, черновая медь, газы и пыль. Черновая медь подразделяется на несколько марок согласно ГУ-48-7-21-89 ([табл. 7.5](#)).

Таблица 7.5

Марки черновой меди

Марка	Химический состав, %					
	Сумма Cu, Ag, Au, не менее	прими, не более				
		Sb	As	Ni	Bi	Pb
МЧ 0	99,5	0,03	0,03	0,1	0,002	0,1
МЧ 1	99,4	0,05	0,05	0,2	0,005	0,1
МЧ 2	99,2	0,08	0,08	0,3	0,01	0,2
МЧ 3	98,8	0,15	0,15	0,75	0,02	0,2
МЧ 4	98,3	0,2	0,2	0,85	0,03	0,4
МЧ 5	97,5	0,3	0,3	0,9	0,04	0,4
МЧ 6	96,0	0,35	0,35	1,0	0,05	Не нормир.

Для конвертерных газов как первого, так и второго периодов конвертирования характерно низкое содержание кислорода (менее 0,5 %) и высокое содержание суммы SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> (13–15 % в первом и 18–20 % во втором). Из-за больших подсосов воздуха (особенно в напыльнике) конвертерные газы сильно разубоживаются. Трудности извлечения серы из конвертерных газов связаны с периодичностью процесса конвертирования. Однако при надлежащей герметизации напыльника и всей газоходной системы, а также организации работы конвертеров по специальному графику можно стабильно под-

держивать содержание  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  в газах на уровне 4–5 % и использовать для производства серной кислоты.

Грубая конвертерная пыль образуется за счет разбрызгивания расплава при продувке его воздухом. Газами уносятся также мелкие частицы кварцевого флюса и холодных материалов. Образование тонких фракций пыли, наряду с механическим уносом мелких частиц расплава и твердых материалов, в значительной степени обусловлено летучестью присутствующих в штейнах элементов и их соединений ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.).

Количество конвертерной пыли зависит от содержания меди в штейне. Чем беднее штейн, тем больше общая продолжительность процесса конвертирования и тем больше выход пыли. Содержание меди в конвертерной пыли в среднем 20–25 %.

### 7.1.8. Конвертирование медно-никелевых штейнов

Конвертирование медно-никелевых штейнов осуществляют в горизонтальных конвертерах емкостью 75–100 т. Этот процесс отличается от конвертирования никелевого штейна отсутствием периода окисления металлического железа, т.к. медно-никелевые штейны менее металлизированы. От переработки медных штейнов процесс отличается отсутствием второго периода продувки на металл; для этого требуются высокие температуры (1 700–1 800 °С) при которых быстро разрушается футеровка. В связи с этим при конвертировании ограничиваются получением фاینштейна, как при конвертировании никелевого штейна.

Особенности процесса конвертирования медно-никелевых штейнов связаны с низким суммарным содержанием в них никеля и меди (12–18 %), заметной их металлизацией и необходимостью оставлять большую часть кобальта в фاینштейне (в сплаве  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  с  $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

Медно-никелевые штейны и медные штейны различаются по соотношению главных компонентов: в медно-никелевом штейне больше содержание никеля, в медном штейне больше содержание меди.

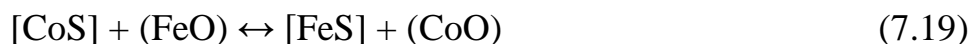
Целью процесса никелевого конвертирования является удаление из штейна практически всего железа, присутствующего в штейне в форме сульфида ( $\text{FeS}$ ), магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и в металлической форме ( $\text{Fe}$ ). А при медном конвертировании – также никеля и серы ( $\text{Ni}$  и  $\text{S}$ ). В результате конвертирования получают продукты, в которые с максимально возможной полнотой должны быть извлечены никель, медь, кобальт, благородные и редкие металлы.

Переработка бедных штейнов характеризуется увеличением продолжительности конвертирования, увеличенным выходом конвертерного шлака и большим выделением теплоты при продувке штейна. Необходимость оставления большей части кобальта в фاینштейне обусловлена тем, что при переработке медно-никелевых руд обязательной операцией в технологической

схеме является электролитическое рафинирование никеля. Извлечение кобальта при электролитическом рафинировании на стадии очистки растворов проще и выше, чем возможное извлечение его из конвертерных шлаков.

По сродству к сере и кислороду кобальт занимает промежуточное положение между никелем и железом. Это является причиной того, что при конвертировании в первую очередь окисляются сульфиды железа, затем кобальта и последними сульфиды никеля.

Если учесть, что при уменьшении активности FeS в штейне в процессе продувки сродство железа к сере возрастает, а при повышении содержания кобальта его сродство к сере падает, то станет очевидно, что при малой активности (концентрации) сульфида железа в штейне окисление кобальта будет протекать особенно интенсивно. Соотношение активностей сульфидов в штейне и оксидов в шлаке определяется равновесием реакции



Поэтому основным условием, обеспечивающим высокий переход кобальта в фанштейн, является оставление в нем некоторого количества железа, т.е. неполное окисление железа при конвертировании. На практике в фанштейне обычно оставляют 2,0–3,5 % железа. Передув фанштейна не только увеличивает переход кобальта в шлак, но и способствует образованию металлического никеля по реакции



Получение металлической фазы в фанштейне затрудняет разделение меди и никеля при последующей флотации. Кроме того, в металлической фазе преимущественно концентрируются платиновые металлы. Получение больших количеств металлической фазы допускается лишь в том случае, если организованы ее выделение в самостоятельный продукт методом магнитной сепарации и отдельная переработка магнитной фракции, например карбонильным процессом.

Другим условием, обеспечивающим максимальный перевод кобальта в фанштейн, является правильный выбор температурного режима завершающей стадии конвертирования. Дело в том, что величина константы равновесия реакции (7.19) возрастает с повышением температуры, способствуя увеличенному переходу кобальта в конвертерный шлак. Чтобы оставить кобальт в фанштейне, необходимо вести завершающую стадию продувки при возможно более низкой температуре (1 200–1 250 °С). На практике температуру в конвертере регулируют количеством холодных присадок.

Получаемый при конвертировании никельсодержащих медных штейнов сухой свернутый шлак, как правило, перерабатывается в качестве холодных присадок при переработке медно-никелевых штейнов.

При размывке отмытого сухого свернутого шлака никелевым штейном происходит восстановление окислов цветных металлов металлическим и

сульфидным железом в присутствии кварцевого флюса, перевод их в сульфидную форму и извлечение в богатую сульфидную массу, а также шлакование окислов железа. Недостаток тепла компенсируется теплом, выделяющимся от окисления металлического и сульфидного железа при продувке штейна воздухом. Перемешивание расплава при продувке способствует интенсификации процесса за счет улучшения массообмена. В результате размывки сухого свернутого шлака получается жидкий конвертерный шлак и богатая никелевая сульфидная масса.

Продуктами процесса конвертирования являются медно-никелевый файнштейн и конвертерный шлак.

Файнштейн представляет собой в основном сплав сульфидов никеля и меди, в котором растворены сульфиды железа и кобальта, платиновые металлы и другие ценные компоненты (Au, Ag, Se, Te). Кроме того, медно-никелевые файнштейны обязательно содержат металлическую фазу. Состав медно-никелевых файнштейнов, %: 40–55 Ni; 20–30 Cu; 0,6–1,2 Co; 2–3,5 Fe; 21–24 S. Отношение Cu : Ni в медно-никелевых файнштейнах отечественных заводов лежит в пределах 0,8:1.

Содержание меди и никеля в конвертерных шлаках составляет в среднем 1,2–1,8 %. Они находятся в шлаках преимущественно в форме сульфидов, а кобальт – в основном в окисленной форме. Содержание кобальта в конвертерном шлаке зависит от времени его слива. Шлаки первых сливов содержат 0,15–0,25 % Co, а последних – до 0,5 %. Содержание меди и никеля в последних сливах также возрастает и может достигать в сумме 5 %.

С учетом принципиальной необходимости максимального перевода кобальта в медно-никелевый файнштейн конвертерные шлаки всех сливов обязательно подвергаются обеднению в электрических печах. Здесь шлаки обрабатывают бедным металлизированным штейном, в который кобальт извлекается с большей полнотой. Получающиеся после обеднения штейны направляют на основное конвертирование. Недостатком такого приема является то, что использование бедного металлизированного штейна приводит к увеличению суммарного количества конвертерного шлака. В результате этого, несмотря на заметное снижение содержания кобальта в шлаках обеднительных печей, прирост его извлечения получается незначительным. Дальнейшее повышение извлечения кобальта может быть достигнуто путем резкого уменьшения выхода конвертерных шлаков за счет получения при плавке более богатых штейнов.

Для обеднения конвертерных шлаков применяют печи круглой и прямоугольной формы в горизонтальном сечении. Конструкция прямоугольных печей практически не отличается от конструкции плавильных рудно-термических печей.

В результате электропечного обеднения конвертерных шлаков получают обогащенный штейн, содержащий 19–21% Cu + Ni и около 1,3 % Co, отправляемый в стадию конвертирования рудного штейна, и отвальный шлак с 0,05–0,06 % Co; 0,05–0,07 % Ni, 0,2–0,25 % Cu.



### 7.1.9. Конвертирование никелевых штейнов

Основными компонентами никелевого штейна, получаемого при восстановительно-сульфидирующей плавке никелевого агломерата или руды в шахтных печах, являются никель, железо, сера. Кроме того, в нем в небольших количествах присутствуют медь и кобальт.

Проведенные химические анализы штейнов говорят о том, что количество серы в них недостаточно для связывания всего никеля и железа в сульфиды. Чистый сульфид никеля ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) содержит 26,7 % серы, а чистый сульфид железа – 36,5 % серы. Если бы штейн состоял только из сульфидов железа и никеля, то содержание серы изменялось бы в нем от 26,7 до 36,5 %. На самом деле содержание серы ниже, следовательно, никелевые штейны содержат значительное количество свободных металлов.

Минералогические исследования проб застывшего штейна показали, что он состоит в основном из двух составляющих: высокотемпературной разновидности пентландита ( $2\text{FeS}\cdot\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) и ферроникеля.

В отличие от медных, никелевые штейны не расслаиваются в жидком виде на штейн и металл, т.е. они могут содержать любое количество серы в пределах от 0 до 30,5 %, находясь при этом в виде однородной жидкости. Содержание кислорода в никелевом штейне, получаемом при шахтной плавке, составляет 0,4–0,6 %. Плотность никелевого штейна, содержащего 16 % Ni и 17 % S, при температуре 1 250 °C составляет 5,88 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления заводских штейнов в зависимости от концентрации основных компонентов (железа, никеля, серы) лежит в пределах 800–900 °C.

У всех металлов с повышением температуры увеличивается давление диссоциации оксидов, а сродство металлов к кислороду уменьшается. Разным сродством металлов к кислороду объясняется неодинаковая степень выгорания различных металлов при продувке штейна воздухом.

При продувке металлической (штейновой) ванны воздухом может окисляться рафинируемый металл с образованием его оксида, который растворяется в расплавленной ванне и отдает свой кислород примесям, имеющим большее сродство к кислороду. Для наиболее полного удаления примесей из металла при окислительном рафинировании шлак, собирающийся по мере рафинирования на поверхности ванны и обогащающийся окислами примесей, необходимо удалять, нарушая таким образом равновесие и заставляя реакции протекать в сторону окисления примесей.

Основными реакциями при конвертировании никелевого штейна будут реакции окисления и шлакообразования.

К первым, прежде всего, относятся реакции окисления металлического и сернистого железа, содержащихся в штейне:





Термодинамические расчеты показывают, что протекание вышеприведенных реакций возможно. Все они сопровождаются выделением тепла. Но если подсчитать количество тепла на одинаковое количество кислорода, то реакции окисления металлического железа дадут больше тепла, чем реакции окисления сернистого железа.

Поскольку производительность конвертера определяется количеством вдуваемого в него в единицу времени воздуха (кислорода), то в конвертере определенной производительности при продувке металлизированного штейна тепла будет выделяться в единицу времени больше, чем при продувке неметаллизированного штейна.

При продувке никелевого штейна, особенно имеющего высокое содержание никеля (~50 %), возможно окисление никеля до его закиси NiO:



Реакция взаимодействия закиси никеля и его сульфида с получением металлического никеля



при температурах, характерных для обычных операций конвертирования (менее 1350 °С), идет плохо. Поэтому, в отличие от конвертирования медных штейнов, при котором получают металлическую медь, продувку никелевого штейна заканчивают получением файнштейна – сплава сульфида никеля и металлического никеля с небольшим количеством других элементов,

Образующаяся при продувке штейнов закись никеля может реагировать с металлическим и сернистым железом штейна:



Реакции (7.28) и (7.29), называемые вторичными, приобретают все большее значение для процесса окисления железа и его перехода в шлак при обогащении продуваемого штейна никелем.

Полученная при окислении металлического и сульфидного железа закись ошлаковывается кремнеземом флюса, периодически загружаемым в конвертер:



Эта реакция также проходит с выделением тепла.

В качестве флюса при конвертировании никелевого штейна применяют кварц, содержащий от 85 до 95 % кремнезема.

При переработке окисленных никелевых руд кобальт извлекается из конвертерных шлаков. Поэтому при конвертировании необходимо обеспечить максимальный его перевод в шлак. С этой целью конвертирование на завершающей стадии необходимо вести при высокой температуре с получением богатой по никелю безжелезистой сульфидной массы.

Кобальт, присутствующий в никелевых штейнах, также окисляется до закиси кобальта с последующим его ошлакованием кремнеземом.

Реакции шлакообразования не лимитируют скорость процесса конвертирования никелевого штейна. При продувке штейна без загрузки кварцевого флюса коэффициент использования кислорода дутья по ходу окисления постепенно падает до 78 %, сразу же после загрузки кварца он резко возрастает до обычной величины (98–100 %).

Файнштейн, получаемый в результате конвертирования никелевого штейна, имеет следующий состав, %: 76–78 Ni; 18–19 S; 0,4 Co; 0,26 Fe; 2,5 Cu.

Количество серы в нем меньше, чем следовало бы ожидать, если бы файнштейн представлял только сульфид никеля. Это объясняется присутствием в файнштейне металлического никеля.

Второй продукт продувки никелевого штейна – конвертерный шлак. На заводах, перерабатывающих окисленную никелевую руду через восстановительно-сульфидирующую плавку и конвертирование, конвертерные шлаки служат сырьем для получения кобальта. Поэтому на таких заводах кобальт стремятся максимально перевести в конвертерный шлак. В настоящее время в конвертерный шлак переходит 90–95 % всего кобальта, поступающего со штейном, и 30–40 % от всего кобальта, поступающего с рудой.

Шлаки от конвертирования никелевых штейнов содержат заметно меньше магнетита (10–13 %) по сравнению с аналогичными расплавами медного и свинцового производства.

Содержание трехвалентного железа в шлаке в период набора остается примерно постоянным. В конце процесса при варке файнштейна, несмотря на очень высокую концентрацию кремнезема в шлаке (35–40 %), содержание трехвалентного железа в нем растет.

Шлаки, сливаемые с богатых штейнов, имеют небольшое содержание серы (0,2–0,6 %). Содержание серы в последних шлаках варочного конвертера может снижаться до 0,1–0,01 %. Такие шлаки сливают со штейна, содержащего 18–19 % S и незначительное количество железа. По-видимому, присутствие серы в шлаках обуславливается главным образом растворимостью в нем сернистого железа. Низкое содержание серы в шлаках последних сливов, имеющих повышенное содержание кобальта и особенно никеля, исключает предположения о значительном присутствии их в этих шлаках в виде механически запутавшейся штейновой взвеси.

Содержание никеля в конвертерных шлаках по ходу операции возрастает, имеются небольшие отклонения в отдельных сливах, и особенно резко – в шлаках последних сливов, что соответствует снижению концентрации железа в продуваемом штейне до 10–15 %.

При высокой концентрации железа в штейне никель и кобальт, имеющие относительно железа более низкое сродство к кислороду, в заметной степени не окисляются и не шлакуются. С уменьшением концентрации железа в штейне до 10–15 % начинается интенсивное окисление и ошлаковывание никеля. Особенно интенсивно идет процесс окисления кобальта при доведении содержания железа в штейне менее 1 %.

Ошлакованный никель содержится в конвертерных шлаках в форме силикатов ( $m\text{NiO}\cdot n\text{SiO}_2$ ), ферритов ( $m\text{NiO}\cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), шпинелей ( $m\text{NiO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и других химических соединений и растворов.

Кобальт в шлаках обнаруживается в значительных количествах в ошлакованном виде, главным образом в форме фаялита и магнетита, в которых он замещает железо.

Конвертерные шлаки никелевых заводов отличаются от аналогичных шлаков медеплавильных заводов более высоким содержанием кремнезема (28–32 % против 23–27 %), окиси кальция и глинозема.

Повышенное содержание кремнезема и других породообразующих компонентов в конвертерных шлаках никелевого производства объясняется тем обстоятельством, что вместе со штейном шахтной плавки в конвертер всегда поступает некоторое количество печного шлака, попадающего в ковш при выпуске штейна из печи.

Важным свойством шлаков является вязкость, которая оказывает влияние на температуру в металлургических агрегатах, на потери металлов со шлаками и т.д.

Плотность конвертерного шлака никелевого производства составляет 4,2–4,5 т/м<sup>3</sup>, поверхностное натяжение – 30–40 мкДж/см<sup>2</sup> (300–400 эрг/см<sup>2</sup>).

Ниже приведены средние составы конвертерных шлаков двух заводов (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Состав конвертерных шлаков

Завод	Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Уфалей	0,54	0,21	28,4	62,1	3,1	1,6	2,5
Южуралникель	1,2	0,3	26,0	63,2	2,7	3,2	2,4

Отходящие газы конвертеров содержат сернистый газ SO<sub>2</sub>, азот N<sub>2</sub>, неиспользованный кислород воздуха и незначительное количество серного газа SO<sub>3</sub>.

Обеднение шлаков процесса конвертирования никелевых штейнов в настоящее время производят методом их перемешивания с бедным штейном в специальных конвертерах, электропечным и комбинированным способами.

Обеднение конвертерного шлака в конвертерах проводят металлизированным штейном шахтных печей. Такой штейн является по отношению к конвертерному шлаку неравновесным и в соответствии с обратимыми реакциями:



и (7.19) при контакте со шлаком обедняет его. Металлическое железо рудного штейна способствует полноте перехода кобальта в сульфидную фазу по реакции



В конвертере обеднения извлекают в штейн 75–80 % кобальта и до 90 % никеля.

Электропечное обеднение конвертерных шлаков проводят в стационарных трехэлектродных печах в одну или две стадии. Процесс ведут с добавкой восстановителя и сульфидизатора (пирита или печного штейна).

Комбинированная схема предусматривает трехстадийное обеднение с проведением первой и третьей стадий в электропечах, а второй стадии – в конвертере.

Обеднение конвертерных шлаков никелевого производства в конвертерах по сравнению с обеднением в электропечах дешевле, позволяет полнее извлекать никель и кобальт, но отличается исключительной громоздкостью, задалживает одновременно в работе до 6–7 конвертеров и создает большую напряженность в работе мостовых кранов и ковшового хозяйства.

Двухстадийное обеднение в электропечах характеризуется достаточно высоким извлечением никеля (до 98 %) и кобальта (до 90 %). Недостатком этой технологии являются большой расход электроэнергии (до 650 кВт/т шлака) и низкая удельная производительность печей [5,75 т/(м<sup>2</sup>·сут)].

## 7.2. Практика процесса конвертирования

Процесс конвертирования сульфидных расплавов проводят в горизонтальных конвертерах. [Схема горизонтального конвертера](#) приведена ниже.

### 7.2.1. Устройство и работа горизонтального конвертера

[Горизонтальный конвертер](#) (рис. 7.1) представляет собой цилиндрическую ёмкость, опирающуюся с помощью опорных бандажей на ролики. Для заливки штейна, загрузки флюсов и холодных материалов, слива расплава и

удаления газов, в верхней части цилиндрической поверхности корпуса имеется горловина. Поворот конвертера вокруг горизонтальной оси осуществляется от электродвигателя через редуктор и зубчатую пару, в которую входит зубчатый венец, охватывающий корпус, и ведущая шестерня. Помимо рабочего привода предусмотрен аварийный привод – аварийного поворота, с двигателем, питающимся от аккумуляторной батареи. Аварийный привод включается при падении давления дутья и предотвращает заливку фурм расплавом.

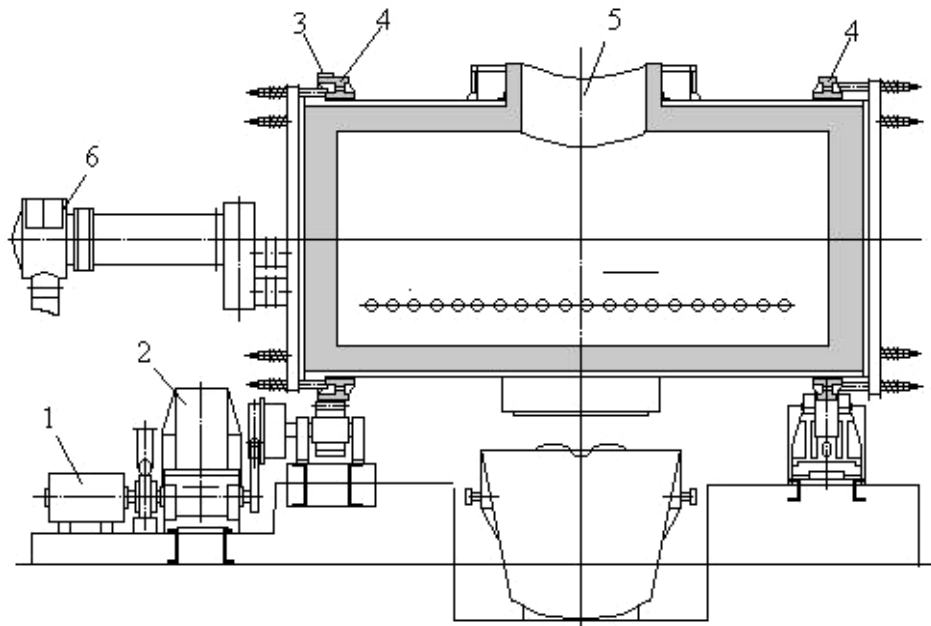


Рис. 7.1. Схема горизонтального конвертера: 1 – электродвигатель; 2 – редуктор; 3 – зубчатый венец; 4 – опорные бандажи; 5 – горловина; 6 – сальниковое устройство

Воздух поступает в расплав через фурмы, из воздуходувной машины по трубопроводу. В зависимости от размера конвертера определяется число фурм и их диаметр. Для уменьшения гидравлического сопротивления при подводе дутья к фурмам коллектор конструктивно объединён с фурмами.

Бочка конвертера изготовлена из листовой стали и изнутри футерована огнеупорным кирпичом. Толщина футеровки 230–380 мм, а в области фурменного пояса – 450–800 мм. Футеровка выполнена насухо, зазоры между кирпичом заполняют магнезитовым порошком. Преимущественно применяют хромомагнезит, периклазошпинелид, магнезит. Температурная компенсация обеспечивается наличием температурных швов в кладке, а также компенсирующими пружинами. Подача холодного воздуха в расплав приводит к зарастанию фурм, в связи с чем их необходимо прочищать, вручную ломиком или пневмофурмовщиками, что более экономически выгодно, их использование позволяет снизить трудозатраты при проведении процесса.

Горловина конвертера, работающего под дутьём, закрыта сверху напыльником для отвода отходящих газов. Напыльник имеет испарительное охлаждение. Газы конвертера проходят грубую и тонкую очистку от пыли, соответственно, в циклонах и электрофильтрах, затем направляются в серно-кислотное производство.

Подготовленные флюсы загружаются в бункер над горловиной конвертера и далее – по системе транспортёров, по загрузочной точке через горловину. Транспортируют расплавы от конвертера ковшами.

Основные параметры горизонтальных конвертеров приведены в [табл. 7.7](#).

Таблица 7.7

Основные параметры горизонтальных конвертеров

Показатель	Размер: диаметр×длина			
	3,95×9,2	3,66×6,7	3,69×6,1	2,26×3,3
Емкость, т	80	50	40	20
Мощность рабочего двигателя, кВт	60	50	30	16
Мощность аварийного двигателя, кВт	32	30	21	
Число фурм	52	46	32	17
Диаметр фурм, мм	51	47	41	38
Пропускная способность по воздуху, м <sup>3</sup> /мин	700	360	300	170
Площадь горловины, м <sup>2</sup>	6	4,5	3	2,5

Использование кислорода воздушного дутья в конвертере довольно полное (91–96 %), что свидетельствует о большой скорости реакции окисления сульфидов металлов в конвертере.

Фактический расход дутья, подаваемый от воздуходувных установок, значительно выше теоретического за счет потерь на пути от воздуходувки до конвертера и на фурмах конвертера. Суммарные потери воздуха от всего количества, подаваемого воздуходувными машинами, принято считать порядка 30–35 %. Непосредственно для процесса используют 65–70 % воздуха.

Количество воздуха, вдуваемого в конвертер, определяется из расчета 0,9–1,0 м<sup>3</sup>/мин на 1 см<sup>2</sup> площади сечения фурм.

Штейн, заливаемый в конвертер, имеет температуру около 1 100 °С. Продолжительность продувки 40–45 мин. За это время температура повышается до 1 200–1 240 °С. Практикой установлено, что одна минута дутья в начале процесса повышает температуру расплава в среднем на 3 градуса.

С уменьшением содержания сернистого железа в расплаве эта величина снижается в пределах 0,9–3,0 градуса в минуту.

После продувки в течение 40–45 мин подача воздуха становится неэкономичной, т.к. накопившийся в конвертере шлак тормозит процесс конвертирования и все более растет температура расплава, которая способствует

интенсивному разрушению футеровки, особенно в фурменной части. По этой причине конвертер выводят из рабочего состояния, прекращают дутье и после непродолжительного отстаивания сливают шлак. Затем заливают новую порцию штейна, загружают оборотные холодные материалы для предотвращения перегрева в конвертере выше допустимых температур, дополнительное количество кварцевого флюса и снова включают дутье. Загрузка кварцевого флюса ведется непосредственно во время продувки.

Операция слива шлака и заливки новой порции штейна занимают 10–25 мин. Температура расплава в это время в конвертере уменьшается со скоростью 1–4 градуса в минуту. Температура расплава снижается и за счет заливки более холодного штейна, загрузки оборотных холодных материалов и кварцевого флюса, поэтому к началу очередной продувки температура расплава в конвертере понижается до 1 120–1 150 °С. Повторяя операции продувки, процесс ведут до тех пор, пока в конвертере не будет получен белый матт.

После получения белого матта из конвертера тщательно сливают шлак и затем ведут продувку, не прерывая дутья, до получения черновой меди, т.к. необходимости в остановке конвертера нет: шлак не образуется, а скорость нагрева ванны резко уменьшается и нет опасности разрушения футеровки под действием высоких температур.

Процесс конвертирования протекает без дополнительного расхода топлива (автогенно) за счет окисления железа и серы. Нормальной рабочей температурой в конвертере считается температура в пределах 1 150–1 280 °С, т.к. при более низкой не получается шлак, а при более высокой усиливается разрушение кладки конвертера.

Образующиеся при конвертировании горячие газы через горловину поступают в напыльник, затем в систему газоходов и пылеулавливания и далее в серноокислотный цех. Конвертерные газы на выходе из расплава теоретически содержат около 15 % SO<sub>2</sub>. Однако подсосы воздуха к отходящим газам конвертеров очень велики и составляют до 300–400 % от объема первичных конвертерных газов, что приводит к их существенному разбавлению по содержанию SO<sub>2</sub> (до 2–4 %).

Использование конвертерных газов в серноокислотном производстве сопряжено со значительными трудностями, связанными с периодичностью работы конвертеров. Для обеспечения постоянного потока газов необходимы наличие в работе не менее трех конвертеров, четкий график их работы, герметизация напыльников и надежная система переключения потока газа. Хорошо зарекомендовали себя напыльники с испарительным охлаждением, обеспечивающие наибольшую герметизацию системы отвода газов из конвертеров.



Ниже приведены технико-экономические показатели процесса конвертирования:

Показатель	Значение
Удельный расход дутья на фурмах, $\text{м}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$	0,5–1,2
Давление дутья, МПа	0,1–0,12
Скорость истечения дутья из фурм, $\text{м}^3/\text{с}$	100–150
Коэффициент использования кислорода, %	95–98
Время работы конвертера под дутьём, %	65–80
Расход воздуха, $\text{м}^3$ :	
на 1 т штейна	1 250–1 750
на 1 т черновой меди	2 100–5 800
Выход конвертерного шлака от массы штейна, %	30–80
Содержание в конвертерном шлаке, %:	
меди	1,2–3,0
кремнезёма	20–28
железа	50–55
Извлечение меди, %:	
в черновую медь	87–92
в конвертерный шлак	3–6
в обороты	4–6
Потери меди, %	0,5–0,8

В аппаратном оформлении и в организации производства процесс конвертирования никелевых штейнов практически не отличается от конвертирования медных штейнов. В то же время есть некоторые специфические особенности. В связи с малым выходом штейна при шахтной плавке ( $< 8\%$ ) обычно используют конвертеры небольшой емкости (20–30 т). Большое количество теплоты, выделяющейся при окислении никелевых штейнов, и более высокие температуры процесса приводят к тому, что срок службы конвертеров уменьшается порой до 7–12 дней вместо 30 при конвертировании медных штейнов. Газы, получающиеся при переработке никелевых штейнов, в среднем беднее газов процесса конвертирования медных штейнов, вследствие того, что на стадии окисления металлического железа  $\text{SO}_2$  не выделяется. Это вносит значительные трудности при их использовании и защите окружающей среды.

Вместе с тем конструктивное оформление процесса создает определенные трудности для реализации всех технологических возможностей процесса. Для получения бедных шлаков с низким содержанием магнетита необходимы более высокие температуры, не достижимые на практике вследствие быстрого выхода футеровки из строя. Даже при существующих условиях ведения процесса кампания конвертера сравнительно мала и составляет 1,5–3,0 мес. По истечении этого срока требуется замена, по крайней мере, футеровки фурменного пояса.

Изыскание более надежных огнеупоров или других путей увеличения кампании конвертера – важнейшая задача совершенствования процесса конвертирования.

Определенный интерес для промышленности представляют конвертеры с боковым отводом газов и полностью закрываемой на время продувки штейна горловиной. При их использовании полностью устраняются подсосы воздуха, и предотвращается выброс газов в окружающую атмосферу. Отходящие газы таких конвертеров могут содержать до 12–14 %  $\text{SO}_2$ . Следует отметить, что конвертеры с боковым отводом газов совершенно не пригодны для переработки штейнов, содержащих летучие компоненты, например цинк, вследствие быстрого забивания П-образного газохода возгонами.

Герметизация конвертеров более совершенными по конструкции напыльниками или другими приемами, а также применение конвертеров с боковым отсосом газов – важное направление в совершенствовании конструкции конвертеров.

Серьезным недостатком аппаратного оформления процесса конвертирования является его периодичность. Она приводит к большим затратам времени на зарядку конвертера, слив конвертерного шлака и черновой меди. Сравнительно велико время выхода конвертера на нормальный технологический режим. Слив расплавов и зарядка конвертера через горловину требуют периодического поворота агрегата. Герметичное сочленение горловины поворотного конвертера с неподвижной системой газохода несовершенно, что приводит к выбиванию большого количества газа в атмосферу цеха. Кроме того, большое количество воздуха подсасывается через неплотности напыльника, что способствует разбавлению отходящих газов и затрудняет их использование в производстве серной кислоты.

Большой практический интерес в связи с этим представляет разработка непрерывного процесса конвертирования, которая позволит перейти на стационарные аппараты, герметизировать газоходную систему, получить богатые по  $\text{SO}_2$  газы и использовать их для получения серной кислоты.

Высокая интенсивность экзотермических реакций окисления в конвертере создает реальные возможности для проплава в нем значительных количеств сульфидных концентратов. Это дает возможность значительно экономить топливо и электроэнергию при отражательной или электрической плавке концентрата. Однако большие трудности в самом превращении конвертера в плавильный агрегат высокой производительности представляют подготовка концентрата для плавки в конвертере и поиск рационального способа его загрузки.

Условия протекания процесса конвертирования могут существенно измениться, если кварцевый флюс в измельченном виде подавать вместе с дутьем. В этом случае в активной зоне конвертера одновременно присутствуют все химические реагенты, необходимые для окисления железа и ошлакования образующихся окислов. Если одновременно присутствуют сульфид железа, кислород дутья и кварцевый флюс, то образование магнетита сильно сократится. Значительное уменьшение магнетита в конвертерных шлаках не только существенно улучшит их свойства, но и облегчит последующую переработку. Кроме того, при подаче флюса с дутьем следует ожидать повышения производительности конвертера на единицу времени дутья, поскольку резко уменьшится непроизводительная затрата кислорода на окисление железа

до магнетита. При подаче кварца вместе с дутьем снижается температура дутьевого факела за счет меньшей экзотермичности реакции образования фаялита по сравнению с реакцией образования магнетита. Основные трудности практического внедрения подачи кварца через фурмы – это необходимость измельчения кварцита, организация его сушки и абразивность зерен кварца.

С целью повышения стойкости футеровки фурменного пояса конвертеров медного и никелевого производств ведутся работы по применению в конвертерах более стойких огнеупоров, по отысканию наиболее благоприятных условий подвода дутья в ванну конвертера. Радикальным средством могло бы явиться охлаждение фурменного пояса, при котором его внутренняя поверхность защищена слоем естественного гарнисажа, образовавшегося на охлаждаемых элементах, заложенных в кладку или вообще заменяющих кладку.

Применение для конвертера водяного охлаждения в любом его варианте, включая испарительное охлаждение, исключается вследствие взрывоопасности контакта воды со штейном. Системы с высокотемпературными теплоносителями либо слишком сложны, дороги и неудобны в эксплуатации, либо имеют ограниченные возможности теплосъема.

Разработка системы воздушного охлаждения, сочетающей в себе взрывобезопасность, высокую интенсивность теплообмена и простоту в осуществлении, позволила провести исследования на промышленном конвертере. Полученные данные показывают, что тепловая работа элемента в конвертере носит ярко выраженный нестабильный характер, заключающийся в попеременном наращивании и срыве защитного гарнисажа. Причиной нестабильности является периодичность работы конвертера.

Таким образом, эффективная защита фурменного пояса медно-никелевых горизонтальных конвертеров охлаждаемыми элементами, контактирующими с ванной, невозможна.

Для улучшения санитарно-гигиенических условий труда в конвертерных цехах на некоторых зарубежных заводах применяют индивидуальные укрытия с раздвижными стенками (так называемые «шведские домики»). Однако периодичность процесса конвертирования в горизонтальном конвертере не позволяет полностью герметизировать систему отвода газов.

Конвертирование штейнов является весьма эффективным процессом. Он характеризуется высоким коэффициентом использования кислорода дутья и высокой удельной производительностью во время работы под дутьем. Процесс полностью осуществляется за счет теплоты от окисления сульфидов и характеризуется получением богатых по содержанию  $\text{SO}_2$  (12–14 %) первичных газов. В процессе реализуются такие важнейшие технологические требования, предъявляемые к процессу плавки, как интенсивный массо- и теплообмен, а также благоприятные условия для протекания процесса коалесценции мелких сульфидных включений при перемешивании шлака со штейном.

## 8. ПЕРЕРАБОТКА НИКЕЛЕВЫХ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ФАЙНШТЕЙНОВ

Файнштейн представляет собой сплав сульфидов никеля и меди, в котором растворено некоторое количество сульфидов железа и кобальта, а также металлической фазы. Состав медно–никелевого файнштейна, %: 40–55 Ni, 20–30 Cu, 0,6–1,2 Co, 2,5–3,5 Fe. Состав никелевого файнштейна, %: 76–78 Ni, 19–21 S, 0,2–0,4 Fe, 0,5–0,9 Co, до 2 Cu.

### 8.1. Способы разделения меди и никеля медно-никелевого файнштейна

Медно-никелевый файнштейн – это сложный по составу медно-никелевый сплав, куда переходят кобальт, все платиновые металлы, золото и серебро, таким образом, без их извлечения он не может быть использован. Электролитическое разделение металлов при высоком содержании в сплаве меди представляет значительные трудности. Поэтому в промышленности предпочитают завершать процесс конвертирования на стадии получения файнштейна и сразу направлять его на предварительное разделение меди и никеля.

В настоящее время для разделения меди и никеля применяют метод флотации. Кроме того, для этой же цели, а также для рафинирования черного никеля используют карбонильный процесс.

#### 8.1.1. Флотационное разделение меди и никеля

Флотационный метод разделения меди и никеля основан на том, что при медленном охлаждении компоненты расплава медно-никелевого файнштейна кристаллизуются в отдельные, четко разграниченные кристаллические фазы. Эти фазы после затвердевания и механического вскрытия тонким измельчением могут быть отделены друг от друга флотацией. Конечная структура кристаллов и их крупность зависят от скорости охлаждения.

Медленно охлажденный файнштейн состоит из обособленных кристалликов четырех типов: первичный и вторичный сульфиды меди, сульфид никеля и металлический сплав.

Для того чтобы хорошо раскристаллизовать слиток файнштейна и получить сравнительно крупные кристаллы, расплав нужно охладить очень медленно. На практике кристаллизацию медно-никелевых файнштейнов ведут в массивных изложницах из железобетона или графита, а также в песчаных приямках (масса слитка до 25 т) в течение 40–80 ч. После охлаждения

слитков разбивают на куски, дробят и подвергают тонкому измельчению. Чтобы обеспечить максимально возможное вскрытие кристаллических фаз, файнштейн измельчают до крупности 95 % класса –53 мкм.

Флотацию ведут в сильно щелочной среде. Пенный продукт – богатый медный концентрат – после перечисток направляют в медное производство. В нем содержится 68–73 % Cu и до 5 % Ni. Вторым продуктом флотационного разделения является богатый никелевый концентрат («хвосты» флотации), который содержит, %: 68–72 Ni; 3–4 Cu; до 1 Co; 2–3 Fe; 22–23,5 S. Большая часть платиновых металлов и кобальта концентрируется в никелевом концентрате, а золото и серебро – в медном.

Кроме богатых сульфидных концентратов (никелевого и медного), получающихся при разделении меди и никеля, методом магнитной сепарации можно перед флотацией отделить от измельченного файнштейна металлическую фазу. В этом случае «магнитный» концентрат подвергают специальной переработке. На отечественных предприятиях металлическую фазу, получающуюся в небольших количествах, не выделяют. Она при флотации остается в богатом никелевом концентрате.

Богатый медный концентрат после фильтрации направляют на расплавление в электрические или отражательные печи и затем заливают в горизонтальные конвертеры, где из него получают металлическую медь.

Сравнительно высокое содержание никеля в медном концентрате после разделения файнштейна приводит к образованию при конвертировании тугоплавкого ферритного (свернутого) шлака, содержащего 18–20 % Ni и 30–35 % Cu. Этот шлак сильно нарушает работу конвертеров, образуя настывли. Поэтому полурасплавленный свернутый шлак вываливают из конвертеров и направляют в конвертеры никелевого производства в качестве холодных присадок. Для получения черновой меди с невысоким содержанием никеля необходимо операцию доводки меди вести при возможно более низкой температуре. С этой целью при доводке иногда практикуют впрыскивание в конвертер тонко распыленной воды.

Богатый никелевый концентрат направляют на извлечение никеля по схеме: обжиг «намертво» – восстановление получающейся закиси никеля до металла – электролитическое рафинирование.

### 8.1.2. Карбонильный процесс

Карбонилами называют химические соединения металлов с оксидом углерода CO, состав которых в общем виде описывается формулой  $Me_x(CO)_y$ . Хорошо известны и изучены карбонилы никеля, железа и кобальта:  $Ni(CO)_4$ ;  $Fe(CO)_5$ ;  $Co_2(CO)_8$ ; Медь карбонил не образует. Способность никеля образовывать карбонил используют для разделения меди и никеля и получения никеля высокой чистоты – карбонильного никеля.

Карбонилы никеля и железа при нормальной температуре являются жидкостями. Различия в температурах кипения (табл. 8.1) позволяют их разделять селективной возгонкой.

Сущность карбонильного процесса можно описать следующим уравнением:



При температуре 50–80 °С реакция (8.1) протекает в прямом направлении, при 180–200 °С – в обратном. При атмосферном давлении образование карбониллов идет очень медленно (до 8 мес.) Равновесие реакции (8.1) можно сдвинуть вправо, т. е. ускорить процесс, проводя его под давлением 17–23 МПа (принцип Ле-Шателье) и при температуре 190–220 °С.

Таблица 8.1

Свойства карбониллов

Карбонил	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Температура разложения, °С
Ni(CO) <sub>4</sub>	– 25	+ 43	+ 180
Fe(CO) <sub>5</sub>	– 20	+ 105	+ 130
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	+ 51	разлагается	+ 60

При рафинировании никеля по этому способу в стальной реактор (бомбу) загружают гранулированный черновой никель. Карбонил никеля, загрязненный карбониллом железа, возгоняется, а вся медь, платиноиды и кобальт остаются в остатке.

Технический карбонил никеля для очистки от железа подвергают фракционной перегонке (ректификации). Очищенный карбонил направляют в башню разложения, обогреваемую до 200–220 °С. Продуктами разложения являются порошок различной крупности и гранулы. Карбонильный никель содержит не более 0,001 % Cu; 0,005 % Fe; 0,002 % S; до 0,03 % C. Товарной продукцией могут быть также пластины различных геометрических форм и размеров, полученные методом порошковой металлургии из карбонильного порошка.

Остаток реакционной бомбы плавят на аноды и путем электролиза получают катодную медь, а шламы используют для извлечения металлов платиновой группы.

Карбонильная технология позволяет увеличить извлечение никеля из файнштейна до 95–96 % и сократить продолжительность цикла переработки файнштейна до 3–4 дней.

Недостатками этого процесса являются токсичность монооксида углерода и паров карбонильного никеля, повышенная опасность, сложная и дорогая аппаратура.

Получение анодов из никелевого концентрата, получаемого при флотационном разделении файнштейна, предусматривает окислительный обжиг и восстановительную электроплавку огарка.

Карбонильный процесс можно также использовать для разделения медно-никелевого файнштейна. Наилучшие результаты в этом случае получаются при переработке карбонилированием передутого (металлизированного) файнштейна с пониженным содержанием серы.

## 8.2. Обжиг никелевого файнштейна и концентрата от флотационного разделения медно-никелевого файнштейна

Никелевый файнштейн, получающийся при переработке окисленных никелевых руд, представляет собой почти чистый металлизированный сульфид никеля.

Переработка никелевого файнштейна и богатого никелевого концентрата, получающегося при флотационном разделении медно-никелевого файнштейна – продукта переработки сульфидных медно-никелевых руд, может быть осуществлена несколькими методами. В частности, возможно электролитическое рафинирование сульфидных анодов с получением катодного никеля и элементарной серы, как в водных растворах, так и в расплавленном электролите; автоклавное растворение с последующей очисткой раствора и выделением никеля; прямое водородное восстановление сульфидов и ряд других методов. В практике переработки никелевого файнштейна нашла применение как наиболее простая и надежная двухстадийная технология, включающая обжиг «намертво» с последующим восстановлением закиси никеля до металла.

Конечной задачей переработки никелевого файнштейна является получение товарного (огневого) никеля.

Кобальт, содержащийся в файнштейне, если не принимать специальных мер к его предварительному извлечению, полностью перейдет в металл. Хотя кобальт не оказывает вредного влияния на качество стали, его присутствие в товарном никеле является нежелательным. Вредной примесью в никеле является медь. Для удаления меди и частичного дополнительного извлечения кобальта в технологическую схему производства огневого никеля включают операцию сульфат-хлорирующего обжига с последующим выщелачиванием огарка.

Процес включает следующие стадии:

- обжиг файнштейна на огарок;
- сульфато-хлорирующий обжиг огарка;
- выщелачивание хлорированного огарка;
- обжиг выщелоченного (обезмеженного) огарка на рядовую закись;
- частичное восстановление рядовой закиси никеля.

### 8.2.1. Теоретические основы процесса обжига никелевого файнштейна

В файнштейне более 90 % серы связано с никелем, поэтому термодинамика окисления сульфидов  $Ni_3S_2$  и  $NiS$  определяет общую термодинамику десульфуризации файнштейна при окислительном обжиге.

Реакции, протекающие при обжиге с участием кислорода, представлены в [табл. 8.2](#).

Таблица 8.2

Количество тепла и тепловой эффект реакций окисления

Реакция	Тепловой эффект реакции, МДж	Q, кДж/кг <sub>ТВ</sub>
$Ni_3S_2 + O_2 = NiO + SO_2$	318	4 641
$Ni_3S_2 + O_2 = NiO + NiSO_4$	403	7 554
$NiS + O_2 = NiO + SO_2$	297	4 918
$NiS + O_2 = NiSO_4$	398	8 777
$Ni + O_2 = NiO$	480	4 089
$Cu + O_2 = Cu_2O$	350	1 376
$Co + O_2 = CoO$	479	4 068
$Fe + O_2 = FeO$	532	4 767
$Fe + O_2 = Fe_2O_3$	548	7 365
$Fe + O_2 = Fe_3O_4$	558	6 677
$FeS + O_2 = FeO + SO_2$	312	5 343
$CoS + O_2 = CoO + SO_2$	299	4 939

Как видно из [табл. 8.2](#), в результате окисления компонентов шихты выделяется большое количество тепла, достаточное для автогенного осуществления процесса.

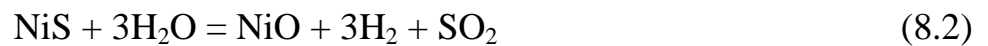
Процесс окисления сульфидов никеля с образованием закиси никеля и диоксида серы протекает с большой величиной убыли энергии Гиббса и является практически необратимым. Ещё более вероятно окисление металлического никеля кислородом, при этом величина убыли энергии Гиббса образования сульфата никеля также довольно высока, а закись никеля при сульфатообразовании имеет каталитические свойства и способствует наиболее полному окислению сернистого ангидрида в серный. Однако прочность сульфата незначительна и уже при температуре выше 973 К и в условиях окислительной атмосферы степень его разложения достигает значительной величины.

При температурах до 773 К термодинамически наиболее вероятно образование сульфатов, а при 773–1 373 К – закиси никеля (при температурах свыше 1 373 К начинается образование никеля, а также в большей степени кобальта и меди).

Однако кроме кислорода в реакциях окисления могут участвовать и другие вещества.

Окисление сульфида никеля водяным паром может протекать по реакциям





Но изменения энергий Гиббса для этих реакций положительны при стандартных условиях (реакции идут при наличии почти чистого водяного пара), поэтому они не получают развития в условиях окислительного обжига. То же касается и окисления металлического никеля водяным паром.

Взаимодействие  $\text{SO}_2$  с сульфидом никеля может осуществляться по реакции



При 1 173 К  $\Delta G$  этой реакции составляет + 33 МДж/моль, а при 1 373 К  $\Delta G = -12,5$  МДж/моль, что свидетельствует о невысокой окисляющей способности диоксида серы по отношению к сульфидам, которая, однако, сравнительно быстро растёт с повышением температуры. Ещё менее вероятна реакция (8.5) с образованием сульфата никеля, а взаимодействие  $\text{SO}_2$  с металлическим никелем по реакции (8.6) при низких температурах вполне вероятно, при высоких – невозможно:



Диоксид серы так же, как и водяной пар, является по сравнению со свободным кислородом более слабым реагентом при взаимодействии с сульфидами и свободными металлами.

Взаимодействие с триоксидом серы, являющимся достаточно сильным окислителем, может протекать до определённой степени. Однако ввиду его непрочности взаимодействие возможно только при сравнительно низких температурах, и в условиях обжига файнштейна реакции с участием  $\text{SO}_3$  вероятны только как вторичные в газоходных системах при понижении температуры отходящих газов.

Взаимодействие между сульфидами и оксидами металлов является вторичным процессом и теоретически возможно при окислительном обжиге, однако реакции идут при температурах свыше 1 373 К, а до этих температур наиболее легко осуществимо лишь взаимодействие между сульфидом и оксидом меди.

При окислительном обжиге никелевых файнштейнов при 1 223–1 373 К наиболее вероятно получение оксидов металлов, а выше 1 323 К возможно образование свободной меди, и в меньшей степени никеля. Образование сульфата никеля при обычном температурном режиме обжига термодинамически исключено.

### 8.2.2. Практика процесса обжига в кипящем слое

Основная цель обжига – глубокое удаление серы и мышьяка, при этом обжиг осуществляется в две стадии с промежуточным сульфато-хлорирующим обжигом, цель которого – перевести медь в растворимые в подкисленной воде соединения для удаления её при выщелачивании хлорированного огарка. Кроме того, передел включает в себя предварительное восстановление закиси никеля с целью улучшения технико-экономических показателей при последующей электроплавке.

Первоначально первая стадия обжига файнштейна осуществлялась в многоподовых печах, однако многоподовые печи обладают рядом существенных недостатков:

- низкая производительность печей;
- низкая производительность труда;
- большой объём отходящих газов и низкое содержание в них сернистого ангидрида;
- высокий расход огнеупоров и топлива;
- необходимость тонкого помола, в результате которого огарок получается мелкий, а это затрудняет его переработку в трубчатых печах и последующую электроплавку;
- плохая развитость поверхности частиц огарка, а следовательно, невысокая активность при последующих переделах;
- низкий уровень механизации и автоматизации печей.

В настоящее время обжиг никелевого файнштейна осуществляется в печах кипящего слоя, в которых перечисленные выше недостатки многоподовых печей сведены к минимуму.

Основная трудность процесса обжига файнштейна в кипящем слое связана со спеканием и оплавлением материала, что обусловлено низкой температурой плавления сульфида никеля. Результаты обжига зависят от множества различных факторов, таких, как крупность исходного материала; состав шихты (расход оборотной пыли); влажность шихты; высота кипящего слоя; температура в кипящем слое; скорость воздуха из отверстий сопел; скорость воздуха в слое; коэффициент расхода дутья; концентрация кислорода в дутье и др. Все эти факторы связаны между собой, и оптимальное их сочетание позволяет вести обжиг в стабильном технологическом режиме.

Печи кипящего слоя применяются не только в никелевой промышленности, но и для производства многих других металлов. В частности процессы обжига никелевых файнштейнов и цинковых концентратов во многом схожи, не говоря уже об обжиге никелевых концентратов, полученных в результате разделения файнштейна. Поэтому вполне естественны схожесть в конструкциях печей КС и возможность обмена и заимствования различных технологических решений.

При всём многообразии печей КС их можно разделить на два типа, отличающиеся в основном схемой загрузки, выгрузки и газоудаления. Основные схемы печей представлены на [рис. 8.1](#).

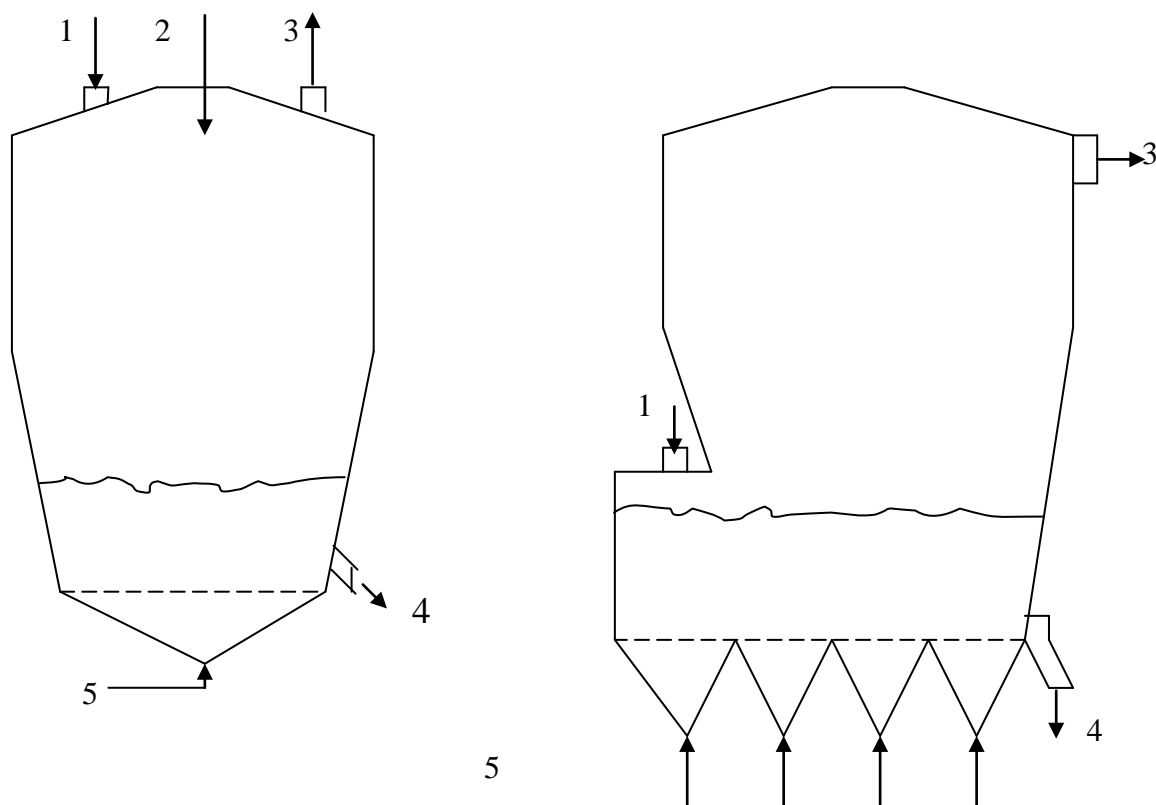


Рис. 8.1. Схемы печей КС: 1 – загрузка; 2 – вода; 3 – газ; 4 – выгрузка; 5 – воздух

Печь первого типа не имеет загрузочной камеры. Однако загрузку богатых серой никелевых материалов ввиду их легкоплавкости трудно осуществить через боковую стенку. Для этого целесообразно загружать материал по вертикальной течке, как на заводе «Коппер-Клифф», или через свод загрузочной камеры.

Общим для всех печей следует считать цилиндрическую форму, футеровку – из шамотного кирпича. Характеристика печей, установленных на различных заводах, приведена в [табл. 8.3](#).

Многие печи имеют расширение в надслоевом пространстве. Расширение стенок происходит плавно под углом  $7-8^\circ$  к своду печи. Если переход осуществляется от самой подины, то увеличение объёма в слоевой части позволяет уменьшить скорость газа и снизить поршневые выбросы, что обеспечивает более спокойную поверхность слоя и способствует уменьшению пылевыноса. Однако это приводит к оседанию крупных фракций на подине, что особенно опасно при выгрузке огарка через порог («Коппер-Клифф»).

Таблица 8.3

Параметры печей КС

Параметр	«Североникель»	ЮУНК	Уфалейский комбинат	«Коппер-Клифф»	«Гавр»
Площадь пода, м <sup>2</sup>	24	9	8,3	8,0	6,9
Диаметр печи, м	7,5	5,75	3,8	4,6	3
Высота от пода до свода, м	12,0	14,32	8,4	10,5	5
Количество сопел на 1 м площади пода	39	20	32	–	–

Подача сухих материалов в печь осуществляется в основном при помощи тарельчатых питателей. Существующие тарельчатые питатели файнштейна не обеспечивают равномерность загрузки, из-за чего часто в слое возникает избыток серы, что приводит к повышению температуры, спеканию частиц и, как следствие, к падению слоя и остановке печи. В связи с этим целесообразно использовать вместо тарельчатого питателя файнштейна весовой дозатор непрерывного действия, предназначенный для воспроизведения и точного поддержания заданных значений производительности.

Выгрузка огарка с уровня пода печи позволяет достигать, по сравнению с выгрузкой через порог, наибольшего расстояния между точками загрузки и выгрузки материала, при этом осуществляется кажущийся противоток твёрдого и газов, и создаются условия для уменьшения доли выхода в готовый продукт частиц с недостаточной завершённостью степени обжига.

Отвод газов из печи целесообразней осуществлять через отверстие в центре свода печи, что позволяет уменьшать пылевынос, однако на отечественных заводах газоходное отверстие расположено в боковой поверхности печи.

Основным узлом в конструкции печей КС является подина. Конструкция подины должна обеспечивать равномерное псевдооживление без застойных зон, жаростойкость, удобство монтажа и ремонта. Подина представляет собой стальную плиту толщиной 16–20 мм с дутьевыми соплами, пространство между которыми заполнено жаропрочным бетоном. Форма подины может быть разнообразной, например, на ОАО ЮУНК подина имеет каплевидную форму, при этом подина загрузочной камеры не выделяется, что обеспечивает более равномерное перемещение материала в слое. Кроме того, печь расширяется от подины кверху, что позволяет снизить скорость газов и сократить пылевынос. Конструкция печи КС ОАО ЮУНК представлена на [рис. 8.2](#).

Наиболее важной частью подины являются сопла. Обычно на 1 м<sup>2</sup> устанавливается 20–40 сопел с шагом 120–250 мм, при этом сечение отверстий всех сопел колеблется в пределах 0,35–0,84 %. Зоны закиси никеля на подине между соплами быстро и интенсивно размываются в результате динамического воздействия массы кипящего слоя. Увеличение шага между соплами приводит к удешевлению изготовления газораспределителя и в ряде случаев оказывается просто неизбежным для получения требуемого малого сечения,

т.к. уменьшение живого сечения отверстий в соплах улучшает псевдоожижение крупных фракций, которые способны к выпадению на подину. Оптимальным является диаметр отверстия сопел 5 мм, диаметр меньше 5 мм приведёт к большому перерасходу электроэнергии и просто не технологичен для исполнения.

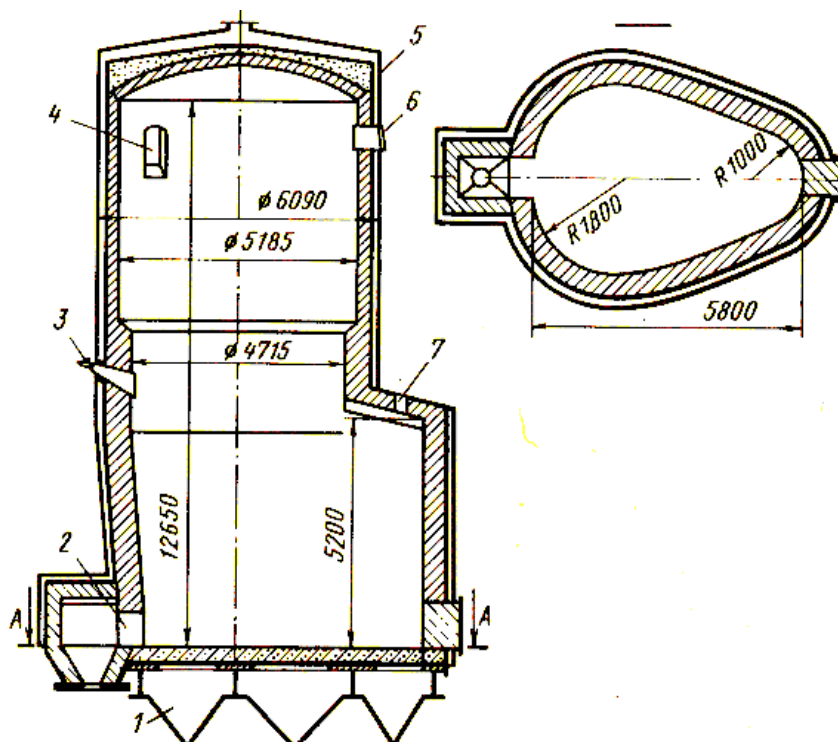


Рис. 8.2. Печь КС, ОАО «Комбинат Южуралникель»: 1 – дутьевая камера; 2 – разгрузочное отверстие; 3 – форсунка для разогрева печи; 4 – газоходное отверстие; 5 – экранирующий кожух; 6 – взрывной клапан; 7 – загрузочное отверстие

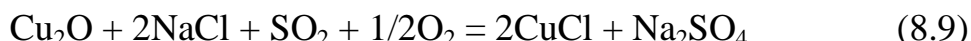
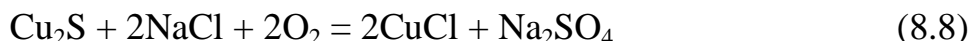
Для улучшения распределения дутья в местах с повышенным сопротивлением (по контурам секции и стен печи) целесообразно устанавливать сопла с увеличенным суммарным сечением отверстий истечения путём увеличения числа отверстий в головке сопла или уменьшением шага сопел.

### 8.2.3. Сульфатохлорирующий обжиг и обезмеживание файнштейна

Особенностью никелевого файнштейна является низкая температура его плавления. Эвтектика Ni–Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> имеет температуру плавления 645 °С, а чистый сульфид никеля плавится при температуре 788 °С. В связи с этим в процессе обжига неизбежно происходят оплавление и укрупнение частиц, что затрудняет полное удаление всей серы за одну стадию обжига. Поэтому при получении товарного никеля из файнштейна окисление приходится проводить в две стадии. Это обусловлено также необходимостью включения промежуточного между стадиями сульфатохлорирующего обжига.

Часть огарка первой стадии окисления файнштейна, обогащенную медью, направляют на сульфатохлорирующий обжиг. Назначение этой стадии обжига – максимальный перевод меди и частичной кобальта в растворимую форму.

Для хлорирования огарка используется техническая соль (NaCl). Хлорирующий обжиг огарка заключается в обработке его хлористым натрием при высокой температуре с целью превращения нерастворимых сульфидов меди в водорастворимые хлориды по реакциям



Высокое содержание серы (> 3 %) способствует увеличению извлечения меди в раствор, но сопряжено с повышенным расходом технической соли и спеканием материала.

С повышением содержания хлоридов щелочных металлов, извлечение меди в раствор увеличивается, однако чрезмерная добавка ухудшает контакт шихты с печными газами. Извлечение меди в раствор при большом расходе хлорирующего реагента уменьшается.

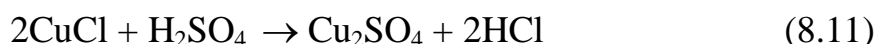
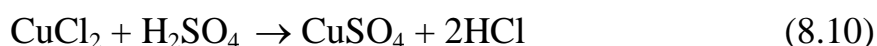
Для получения хороших результатов обжига и повышения перевода меди в воднорастворимую форму в реактор подают обогащенный кислородом воздух. На 1 кг меди, содержащейся в огарке, необходим 1 м<sup>3</sup> кислорода.

Наиболее полно переводятся в хлориды и сульфаты медь, образующая наиболее прочные соединения, в меньшей степени кобальт.

Получающийся в результате сульфатохлорирующего обжига огарок направляется на выщелачивание на вакуум-фильтры. Осадок промывают сначала водой, а затем слабым раствором серной кислоты. В результате из огарка извлекается до 80 % меди и до 30 % кобальта. Перешедшие в раствор медь, никель и кобальт осаждают содой и в виде карбонатов возвращают в основное производство.

Процесс выщелачивания хлорированного огарка осуществляется с целью удаления водорастворимых хлоридов меди для получения товарного металла, кондиционного по содержанию меди.

В разбавленной серной кислоте хлориды меди растворяют по реакциям



Высший хлорид меди ( $\text{CuCl}_2$ ) хорошо растворяется в воде, а низший хлорид меди и оксихлорид меди ( $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$ ) переходят в раствор при действии разбавленной серной кислоты при температуре более  $70^\circ\text{C}$ .

Выщелоченный огарок, содержащий 75–76 % Ni; 0,15–0,25 % Cu; 0,45–0,5 % Co; 0,3–0,4 % Fe; 0,9–1,2 % S, вместе с огарком, не подвергавшимся сульфатохлорирующему обжигу, с газоходной пылью и другими обратными материалами направляют на вторую стадию обжига.

Высокотемпературный окислительный обжиг осуществляется в трубчатой печи. К выщелоченному огарку подшихтовываются обратные пыли из газоходной системы трубчатых печей обжига и восстановления.

Цель обжига – удаление из выщелоченного огарка серы, части мышьяка и получение рядовой закиси никеля.

По мере прохождения выщелоченного огарка от загрузочного до разгрузочного конца печи протекают процессы окисления серы и мышьяка.

В окислительной атмосфере трубчатой печи протекают реакции окисления обезмеженного огарка. Окисляются сульфидные соединения никеля, кобальта, меди и железа, при этом сера и мышьяк удаляются с газовой фазой.

Обжиг проводят при противоточном движении газов и обжигаемого материала. Температуру в разгрузочном конце печи поддерживают на уровне  $1\ 250$ – $1\ 350^\circ\text{C}$  за счет сжигания углеродистого топлива (природного газа, мазута). В загрузочном конце печи температура снижается до  $700$ – $800^\circ\text{C}$ . За время движения материала по печи содержание серы в закиси никеля снижается до 0,04 % и ниже. Нагретая до высокой температуры закись никеля из обжиговой печи поступает в расположенный ниже ее трубчатый холодильник. Для частичного восстановления закиси никеля до металла в холодильник загружают восстановитель. Частичное восстановление (до 50–60 %) снижает энергетические затраты при последующей электроплавке и благоприятно сказывается на производительности плавильной печи.

#### 8.2.4. Переработка богатых никелевых концентратов на анодный никель

Переработка богатых никелевых концентратов, полученных флотационным разделением медно-никелевых файнштейнов, на металлический (анодный) никель аналогична в целом получению никеля из никелевых файнштейнов.

Флотационные никелевые концентраты вначале подвергают одностадийному окислительному обжигу в печах КС при температуре  $1\ 100$ – $1\ 200^\circ\text{C}$ . Полученная при обжиге закись никеля содержит менее 0,5 % серы. Более глубокое обессеривание закиси никеля в данном случае проводить нет необходимости, т.к. черновой никель обязательно подвергают электролитическому рафинированию, при котором сера, практически полностью связанная с медью, перейдет в шлам. После выпуска закиси никеля из печи КС ее предварительно восстанавливают в трубчатом отапливаемом реакторе, что суще-

ственно экономит электроэнергию при последующей плавке на черновой никель.

Восстановительную плавку закиси никеля проводят в дуговых электрических печах без наведения кальциевого шлака, а готовый никель разливают на карусельной разливочной машине в аноды с заливкой в них ушков из никеля. Полученный из сульфидных руд черновой никель гранулируют только перед его карбонильным рафинированием.

### 8.3. Восстановительная плавка закиси никеля

Закись никеля, поступающая на плавку в электропечи, не является химически чистой (табл. 8.4). В электропечи перерабатывается огарок, получаемый в результате двухстадийного окислительного обжига в печах КС и трубчатых печах никелевого файнштейна. Обжиг проводится для более полного удаления вредной примеси – серы.

Таблица 8.4

Химический состав закиси никеля (ЮУНК)

Химический состав, % мас.	Закись никеля		
	Для получения марки Н-3	Для получения марки Н-4	Для получения маложелезистого ферроникеля
S	0,03	0,033	0,3
Cu	0,50	0,82	1,5
C	1,0-2,0	1,0-2,0	2,0
Fe	0,55	0,8	0,3

Для улучшения показателей электроплавки закись никеля до поступления в электропечь подвергают предварительному восстановлению твердым восстановителем в трубчатых печах. Степень восстановления никеля, характеризующая отношение восстановленного никеля ко всему никелю, содержащемуся в огарке, изменяется в широких пределах в зависимости от того, в каком режиме ведется процесс и на каком оборудовании. Наибольшая степень восстановления никеля до металла достигнута на комбинате «Североникель» – 80–90 %. На ЮУНКе – 15–20 %.

При предварительном высокотемпературном восстановлении происходит укрупнение частиц закиси никеля, что способствует снижению пылевых выносов при электроплавке.

Обоженный и частично восстановленный огарок представляет собой сыпучий порошок серовато-черного цвета.

Восстановитель, поступающий в электропечь, должен быть малосернистым и малозольным. Повышенное содержание серы в восстановителе за-



грязняет металл, а высокая зольность определяет его высокий расход и приводит к повышенному выходу шлака в процессе плавки.

В качестве восстановителя на уральских заводах используется нефтяной коксик, содержащий 85 % углерода, 5 % серы, 2–3 % золы, 3–4 % летучих. Влажность кокса не должна превышать 4 %. Каменные угли, применяемые на северных комбинатах, отличаются низким качеством. Они содержат до 25–30 % золы. Крупность зерен восстановителя, загружаемого в печь, составляет примерно 10–20 мм.

### 8.3.1. Химизм процесса электроплавки

Химические реакции, происходящие при восстановительной электроплавке закиси никеля, протекают в твердой шихте и в жидком расплавленном металле.

Основная химическая реакция электроплавки – восстановление закиси никеля углеродистым восстановителем:

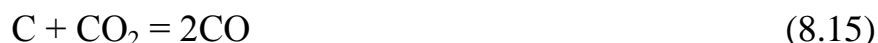


протекает главным образом в твердой шихте при температурах, более низких, чем температура плавления NiO.

Оксид углерода тоже участвует в восстановлении закиси никеля:



В связи с тем, что в печи имеется избыток углерода, образующаяся двуокись углерода, взаимодействуя с углем, переходит в оксид:



В развитии прямого восстановления металлов большую роль играет газовая фаза (CO<sub>2</sub> и CO), т.к. контакт твердых фаз (NiO и C) несовершенен.

В каждой промежуточной стадии участвует газовая фаза, создающая благоприятные условия для развития процесса.

Необходимо отметить еще одну закономерность восстановления закиси никеля углеродом – это его автокаталитический характер, т.е. рост скорости реакции во времени. Катализатором является свежевосстановленный никель. Поэтому наиболее медленно реакции идут в начале плавки, а затем по мере восстановления никеля их скорость возрастает.

К процессам, протекающим в жидкой фазе, относятся науглероживание металла и растворение в нем карбида никеля, растворение закиси никеля в металле, а также реакция в самой жидкой ванне между карбидом и закисью никеля.

Процесс науглероживания протекает путем растворения углерода в металлическом никеле по мере его восстановления. Кроме того, переход углерода в металл возможен в результате взаимодействия металла с окисью углерода.

Растворимость углерода в жидком металлическом никеле довольно высока. Избыточный углерод находится в никеле в виде карбида никеля  $\text{Ni}_3\text{C}$ .

При охлаждении расплавленного металла карбид никеля распадается с выделением углерода в виде листочков графита на гранях кристаллов. Растворимость углерода в твердом никеле при комнатной температуре ограничена и составляет 0,1 %.

Помимо углерода, в металлической ванне растворяется закись никеля. Вследствие этого происходит восстановление закиси никеля в жидкой фазе:



Реакция протекает очень интенсивно, сопровождается усиленным выделением окиси углерода и может привести к хлопкам и выбросам расплава из печи.

Растворимость закиси никеля в жидком металле, в отличие от углерода, невелика и практически не влияет на температуру плавления никеля. Поэтому расплавлять никель легче в том случае, когда он насыщен углеродом, а не закисью никеля, т.е. в печь для восстановления лучше загружать шихту с избытком углерода и получать при расплавлении науглероженный металл.

В заключительной стадии плавки, называемой доводкой, из металлической ванны удаляют избыток углерода путем присадки закиси никеля. Металл, содержащий избыток углерода, нельзя разливать в слитки без удаления этого избыточного углерода. Это объясняется тем, что избыточный углерод при медленном охлаждении выделяется на гранях кристаллов никеля, нарушая связь между кристаллами. Практически установлено, что из металла с содержанием углерода выше 0,5 % невозможно получить крупные прочные слитки. Отлитые из высокоуглеродистого металла слитки легко разбиваются на куски. Однако при грануляции такого металла в воде графит не успевает выделиться, и гранулы получаются довольно прочными, но не удовлетворяющими требованиям ГОСТа.

В процессе обезуглероживания ванны закисью никеля можно получить и окисленный металл. Поэтому при розливе металла в аноды для получения более плотных отливок можно раскислять ванну кремнием:



Образующийся по данной реакции кремнезем переходит в шлак.

Для обессеривания никеля в печь добавляют чистый известняк. При этом сера, присутствующая в ванне в форме растворенного сульфида никеля, переходит в форму сульфида кальция, который нерастворим в металле:



и который удаляется из печи со шлаком. Удалять серу в электропечи, переводя ее в шлак, экономически невыгодно, это затягивает процесс, значительно повышает расход электроэнергии и вызывает потери никеля при переработке оборотных шлаков. Поэтому удалять серу необходимо при обжиге закиси никеля, а плавку в электропечи целесообразно вести без добавления известняка.

### 8.3.2. Практика процесса электроплавки

Шихта, поступающая на восстановительную электроплавку, состоит из закиси никеля и восстановителя. Кроме того, в электропечь загружают различные оборотные материалы.

В настоящее время процесс электроплавки закиси никеля осуществляется в периодическом и полунепрерывном режиме. В периодическом режиме работают дуговые электропечи Норильского и Южно-Уральского комбинатов, в полунепрерывном – печи комбинатов «Североникель».

В периодическом режиме плавки пять последовательных операций:

- подготовка печи к плавке;
- загрузка шихты и наплавление ванны науглероженного металла;
- окисление избытка углерода в металле закисью никеля (доводка металла);
- скачивание шлака;
- грануляция никеля либо разливка в изложницы.

Средняя продолжительность плавки составляет 4–6 ч.

Плавка закиси никеля в периодическом режиме заканчивается выдачей всего металла из электропечи.

Операция доводки представляет собой обезуглероживание металлов в целях получения никеля, кондиционного по содержанию углерода. Обезуглероживание производят закисью никеля. Забрасывают закись никеля в печь вручную через рабочее окно в места наибольшего кипения ванны, главным образом под электроды. Это способствует наилучшему перемешиванию и усвоению закиси никеля. Конец доводки или готовность металла определяют по характеру излома и внешнему виду поверхности контрольной ложечной пробы. На операцию доводки затрачивается 30–60 мин. Расход закиси никеля при доводке изменяется в широких пределах – от 1,2 до 2,5 т на плавку.

Несмотря на низкую производительность печи при доводке расход электроэнергии достаточно высок, что объясняется необходимостью перегрева большой ванны металла. Поэтому необходимо сокращать время доводки путем более точной шихтовки восстановителя. Сокращение расхода закиси никеля, загружаемой при доводке, позволяет снизить расход электроэнергии на 1 т никеля.

Шлак с поверхности металла скачивают через рабочее окно. Оставшийся на поверхности металлической ванны шлак свертывают закисью ни-

келя или магнезитовым порошком. Для снижения потерь никеля со шлаками в виде запутавшихся корольков металла закиси никеля необходимо получать подвижный жидкотекучий шлак.

По окончании плавки готовый металл разливают малой струей в изложницы или гранулируют.

К основным недостаткам периодического режима плавки, снижающим производительность печи и повышающим удельный расход электроэнергии, можно отнести следующие:

1. Большое время простоев, связанное с подготовкой печи к включению и с розливом металла (полезно используется 78–80 % рабочего времени).

2. Низкая степень использования трансформатора (в среднем за плавку 50–60 %, в период его работы – до 70 %), что объясняется прежде всего тем, что в начале плавки на холодной шихте печь не может брать максимальную токовую нагрузку.

Полунепрерывный режим плавки закиси никеля отличается от периодического прежде всего системой загрузки шихты в электропечь. Подача шихты идет непрерывно от момента включения печи до начала доводки. Скорость подачи шихты в печь регулируют производительностью питателя. Шихту грузят на жидкую ванну. Подача шихты на жидкую ванну и отсутствие шихтовых откосов в печи позволяют контролировать химический состав металла в процессе плавки и оперативно корректировать содержание углерода в нем изменением соотношения компонентов шихты. Поэтому процесс ведут таким образом, чтобы состав металла в печи в течение всей плавки был близок по содержанию углерода к готовому и чтобы операция доводки занимала незначительное время. При надежной системе дозирования составляющих шихты операция доводки чистой закисью может оказаться вообще излишней.

Такая организация процесса предполагает по мере накопления в печи металла производить его доводку и розлив части никеля в изложницы. После розлива печь продолжает работать в режиме плавки, шихту грузят на оставшийся в ванне металл.

При использовании полунепрерывной плавки улучшается один из основных показателей работы печи – коэффициент использования мощности трансформатора. Наличие в печи жидкой ванны позволяет быстро в течение 5–10 мин выбрать максимальную токовую нагрузку.

Внедрение полунепрерывной плавки позволило, благодаря ликвидации простоев и сокращению непроизводительной работы электропечи, повысить коэффициент использования ее под током с 65–70 % (при периодическом режиме) до 90 %. Время, затрачиваемое на подготовку печи, сокращается до 10–15 мин вместо 30–40 мин при периодическом режиме.

Полунепрерывный режим позволяет увеличить кампанию печи. Резкие температурные колебания в печи, характерные для периодического режима, снижают стойкость огнеупорной футеровки. Наличие металла в ванне при полунепрерывном режиме позволяет избежать резких изменений температуры и удлинить межремонтный период.

Достоинством рассматриваемого режима плавки является и резкое снижение безвозвратных потерь никеля при плавке. Периодический режим плавки сопровождается в отдельные периоды интенсивным выделением газов, выносящих из печи большое количество пыли, близкой по составу к закиси никеля. Особенно большое газовыделение наблюдается в тех случаях, когда вследствие боковой загрузки откосы шихты обрушиваются в расплавленный металл. Загрузка шихты на жидкую ванну позволяет избежать значительного пылевыноса.

Вследствие перехода на полунепрерывный режим работы электропечей комбината «Североникель» их производительность возросла на 37 %.

Металлический никель, выплавляемый в дуговой электропечи, содержит кобальт, медь, железо, серу и углерод. Концентрация металлов, а также серы определяется химическим составом закиси никеля, поступающей в электропечь, концентрация углерода – технологическим режимом плавки.

В зависимости от химического состава металл, получаемый в электропечи, выпускают в виде огневого товарного никеля марок НЗ и Н4 или подвергают электролитическому рафинированию.

На 1 т никеля при электроплавке расходуют:

электроэнергии, кВт·ч – 1 300;

графитовых электродов, кг – 15–18;

коксика, кг – 150–160;

известняка, кг – 5–4.

Огневого никель при выпуске из электропечи гранулируют, сушат и в виде гранул отправляют потребителю. Химический состав гранулированного никеля марки НЗ, получаемого в электропечах следующий, %: 98,6 Ni + Co; 0,5–0,55 Co; < 0,6 Cu; до 0,01 C; 0,03 S; до 0,5 Fe.

Наиболее вредной примесью в огневом никеле является сера. Увеличение ее содержания выше 0,03 % может значительно ухудшить механические свойства никеля.

В связи с тем, что закись никеля – основная составляющая шихты дуговых электропечей – не содержит окислов пустой породы, то восстановительную электроплавку закиси никеля можно считать практически беспшлаковой. Наибольшее количество шлака образуется в электропечи из золы восстановителя и в результате частичного ошлакования футеровки печи. Выход шлака при электроплавке в зависимости главным образом от состава восстановителя и добавок флюса составляет 5–9 %.

Основу электропечных шлаков составляет окись магния MgO, глинозем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, окись кальция CaO и кремнезем SiO<sub>2</sub>. Кроме этих компонентов, в шлаке содержатся механически запутавшиеся в нем корольки цветных металлов и твердой закиси никеля. Содержание цветных металлов в шлаке зависит от состава закиси никеля и готового никеля, а также от состава шлака, его вязкости и температуры плавления, от условий ведения технологического процесса. Примерный химический состав шлаков, получаемых при электроплавке закиси никеля, приведен в [табл. 8.5](#).

Высокая концентрация цветных металлов в шлаках связана в основном с плохим отстаиванием жидких фаз. Для уменьшения механических потерь никеля и кобальта необходимо снижать вязкость шлака, повышать его жидкотекучесть, увеличивать время отстаивания. Вязкость шлака можно уменьшить путем его перегревания. Поэтому перед скачиванием шлак необходимо перегреть, после чего отключить печь и сделать выдержку для более полного разделения жидких фаз.

Таблица 8.5

Примерный химический состав электропечных шлаков

Комбинат	Химический состав, %					
	Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	FeO
«Североникель»	7–10	0,8–1	42–45	10–12	3–5	9–11
Норильский	8–9	0,7–0,9	24–28	8,5–9,5	25–30	12–13
ЮУНК	7–8	0,01	38–40	10–11	25–26	2–3
Буруктальский	10–13	3–5	30–35	12–13	5–6	10–12

Другим путем уменьшения вязкости шлака и снижения содержания цветных металлов является изменение его состава путем подачи в электропечь флюса – известняка. Но это приводит к увеличенному выходу шлака и, следовательно, к возрастанию абсолютных потерь цветных металлов со шлаком. В то же время наличие шлаковой ванны способствует максимальному использованию тепла дуги для нагрева металла и благоприятно сказывается на электрическом режиме работы печи.

Добавлять флюс в электропечь целесообразно в таком количестве, которое позволит получить небольшое, но достаточное для покрытия всей ванны количество шлака.

В среднем пылевынос при электроплавке закиси никеля составляет 3–5 % от массы шихты. Запыленность газов на ЮУНКе составляет 2 г/м<sup>3</sup>. Состав пыли, %: 66–75 Ni; 5–10 C; 0,5–1,0 SiO<sub>2</sub>; 0,1–1,0 MgO.

Для выплавки анодного и гранулированного никеля применяют электрические печи с зависимой дугой. Тепло выделяется при горении дуги между угольными электродами и металлом. Печи круглого сечения стандартные, дуговые, закрытые, трехфазные, с тремя электродами, их емкость 6–10 т (рис. 8.3).

Газы, образующиеся в процессе плавки закиси никеля, состоят из CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и паров воды.

Азот и кислород попадают в печь вместе с воздухом. Окись и двуокись углерода образуются в результате восстановительных реакций, при горении электродов, пары воды – при испарении влаги восстановителя и других влажных составляющих шихты.

Количество и состав электропечных газов зависит от продолжительности плавки и герметизации печи. Через неплотности в своде в печь попадает холодный воздух, который разбавляет печные газы. При этом значительно

снижается температура отходящих газов. Для уменьшения потерь тепла с отходящими газами необходимо сокращать объем просасываемого воздуха путем герметизации свода и поддержания в подсводовом пространстве печи минимального разрежения (1,0–1,5 мм вод. ст.). Состав газов на входе в дымовую трубу (ЮУНК), % (объем.): 2,73 CO<sub>2</sub>; 12,82 O<sub>2</sub>; 84,45 N<sub>2</sub>. Объем отходящих газов 28,2 м<sup>3</sup>/с.

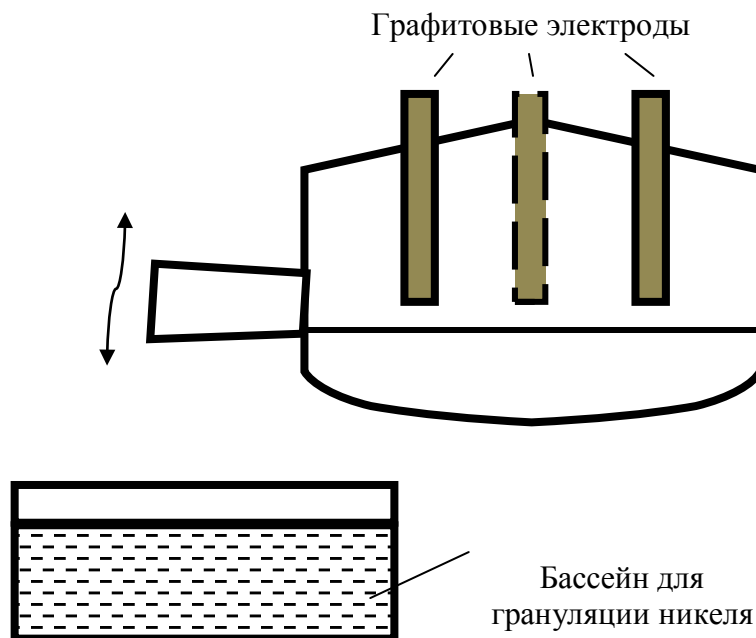


Рис. 8.3. схема электропечи с зависимой дугой

Вместе с отходящими газами из печи выносятся мелкие частицы закиси никеля. Количество выносимой пыли зависит от гранулометрического состава и условий загрузки шихты, разрежения в газоходной системе и ряда других факторов. Наибольший пылевынос происходит в первый период плавки, когда интенсивно идут реакции восстановления, сопровождающиеся обильным газовыделением. Особенно значителен пылевынос при периодической загрузке шихты в печь.

Отличие этих печей от сталеплавильных заключается в основном в конструкции узлов загрузки шихты, вывода технологических газов из печного пространства.

Электропечи для плавки закиси никеля имеют цилиндрическую форму. Кожух внутри выложен огнеупорной кладкой. Плавильное пространство печи закрывается сводом. В центре свода имеется отверстие для загрузки шихты. Для выпуска металла служит летка и футерованный сливной желоб. На противоположной от летки стороне расположено загрузочное окно.

Переработка никелевых файнштейнов завершается получением огневого никеля.

Медно-никелевый файнштейны подвергают переработке с целью разделения меди и никеля на богатые медный и никелевый концентраты.

## 9. РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Для непосредственного технического применения не пригодна черновая медь, и поэтому ее обязательно подвергают рафинированию с целью очистки от вредных примесей и попутного извлечения благородных металлов, селена и теллура.

Черновая медь обычно содержит, %: 97,5–99,5 Cu; 0,03–0,35 S; 0,01–0,1 Fe; 0,1–0,5 Ni; 0,05–0,26 Pb; 0,03–0,3 As; 0,03–0,2 Sb; до 0,05 Bi; до 0,1 Sn; до 0,03 Zn; до 0,1 Se и Te; 0,1 Os; 0,003–0,04 (30–400 г/т) Au; 0,002–0,3 (20–3000 г/т) Ag.

Более 95 % выплавленной черновой меди в настоящее время подвергают двухстадийному рафинированию. Вначале медь рафинируют огневым (окислительным) способом, а затем проводят электролиз. В отдельных случаях, когда медь не содержит благородных металлов, ее очистку ограничивают огневым рафинированием. Полученную в этом случае красную медь используют для проката на лист и для приготовления ряда сплавов.

Рафинирование никеля осуществляют электролизом с целью получения чистого металла марок Н-0 и Н-1 и попутного извлечения ценных спутников: кобальта, меди, платиноидов, золота, серебра, селена и теллура.

### 9.1. Огневое рафинирование меди

Цель операции огневого рафинирования – подготовить черновую медь к электролитическому рафинированию:

- удалить вредные примеси (кислород, серу, железо, никель, цинк, свинец, мышьяк, сурьму, растворенные газы);
- получить отливки меди в форме плотных ровных пластин постоянной массы.

В результате огневого рафинирования содержание меди в анодах повышается до 99,4–99,6 %.

Огневое (окислительное) рафинирование черновой меди основано на различиях в сродстве к кислороду меди и ее примесей, которое можно выразить величинами энергии Гиббса образования или упругости диссоциации соответствующих оксидов. В ряду элементов, входящих в состав черновой меди, сродство к кислороду при температурах процесса убывает в направлении от алюминия к золоту.

Огневному рафинированию подвергают расплавленную медь.

Огневое рафинирование основано на следующих свойствах меди и ее оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$ :

- 1)  $\text{Cu}_2\text{O}$  хорошо растворяется (до 12 %) в расплавленной меди;
- 2)  $\text{Cu}_2\text{O}$  по отношению к неблагородным примесям является окислителем;



3) большая часть оксидов примесей, образующихся в результате окисления, в меди не растворяется;

4)  $\text{Cu}_2\text{O}$  легко и быстро восстанавливается после удаления окислившихся примесей.

Процесс огневого рафинирования меди состоит из следующих основных операций: загрузки, расплавления твердой меди и разогрева расплава, окисления примесей, съема шлака, раскисления (дразнения) меди и разливки меди в анодные слитки. Продолжительность процесса рафинирования зависит от многих факторов – состава черновой меди, вместимости печи, тепловой нагрузки, производительности загрузочных и разливочных устройств и колеблется от 12 до 32 ч.

Процессы окисления меди ведут при 1 150–1 170 °С. Увеличение температуры, хотя и ускоряет процесс, но одновременно ведёт к повышенному насыщению расплавленной ванны  $\text{Cu}_2\text{O}$ , что удлиняет стадию раскисления и увеличивает расход дорогостоящих восстановителей. В конечном итоге никакого выигрыша в сокращении времени и стоимости операции не получается.

### 9.1.1. Теоретические основы огневого рафинирования меди

Стадия окисления начинается с продувания ванны расплава воздухом или воздухом, обогащенным кислородом. При этом медь постепенно насыщается кислородом и происходит окисление примесей.

С учетом сродства к кислороду при окислительном рафинировании черновой меди первыми должны были бы окисляться неблагородные примеси. Однако вследствие их низкой концентрации в расплаве происходит прежде всего окисление меди по реакции



За счет растворения  $\text{Cu}_2\text{O}$  расплавленная медь постепенно насыщается кислородом.

Остаточное содержание примесей определяется равновесием реакции



Сродство к кислороду, а следовательно, и упругость диссоциации оксидов зависят от их активности. Для обеспечения максимально полного удаления примесей необходимо, чтобы упругость диссоциации  $\text{Cu}_2\text{O}$  была наибольшей, а упругость диссоциации оксида примеси минимальной.

Упругость диссоциации  $\text{Cu}_2\text{O}$  возрастает с увеличением концентрации (активности) кислорода в медной ванне. Ответ на вопрос о том, до какого предела следует насыщать медь кислородом, дает диаграмма состояния системы  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 9.1).

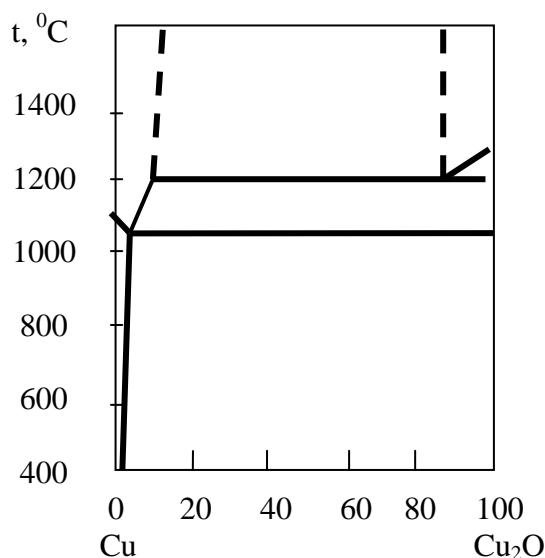


Рис. 9.1. Диаграмма состояния Cu–O  
(участок Cu–Cu<sub>2</sub>O)

Из диаграммы видно, что растворимость Cu<sub>2</sub>O в металлической меди составляет 8,3 % (1,04 % O<sub>2</sub>) при 1150 °С, 12,4 % (1,56 % O<sub>2</sub>) при 1 200 °С.

При температуре рафинирования (1 150–1 170 °С) предел растворимости Cu<sub>2</sub>O составляет около 8,0–8,5 %. Избыточный Cu<sub>2</sub>O в меди не растворится и образует самостоятельную твердую или жидкую (выше 1 200 °С) фазу на поверхности расплава. Давление кислорода в системе при этом остается постоянным, т.е. увеличение концентрации растворенного в меди кислорода выше 1,04 % не ведет к увеличению упругости диссоциации Cu<sub>2</sub>O и, следовательно, лишено смысла.

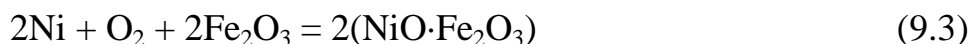
Остаточное содержание примесей в меди пропорционально активности его оксида в шлаке, следовательно, для максимально полного удаления примесей при окислительном рафинировании необходимо постоянно удалять рафинировочные шлаки, чтобы к завершению стадии окисления оставшийся шлак имел минимальное содержание оксида примеси.

### 9.1.2. Поведение примесей при огневом рафинировании меди

Легко и с большой полнотой удаляются железо, цинк, алюминий. Для их удаления даже не нужно глубокого насыщения меди кислородом. Остаточная концентрация железа в меди не превышает 0,0011 %.

Значительные трудности возникают при удалении никеля. Одной из причин этого является сравнительно небольшое различие в сродстве к кислороду меди и никеля. В отсутствии других примесей никель может быть удален теоретически только до содержания 0,25 %. Практическое удаление никеля протекает значительно труднее, и остаточное его содержание обычно составляет 0,3–0,4 %. Причина этого заключается в том, что в присутствии

мышьяка и сурьмы никель при окислении образует растворимые в меди соединения – слюдки  $(\text{Cu}_2\text{O})_6 \cdot (\text{NiO})_8 \cdot (\text{Sb}_2\text{O}_5)_2$ . В результате этого, несмотря на практически полное окисление никеля, удаление его из черновой меди затрудняется. Рафинированию меди от никеля способствует получение ферритных шлаков, для чего в рафинировочную печь на стадии окисления необходимо вводить оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В результате протекания реакции



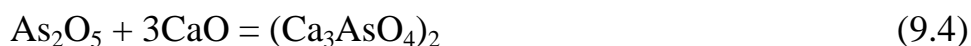
образуется нерастворимый в жидкой меди феррит никеля, что предотвращает образование мышьяковых и сурьмяных слюдок.

Добавка железной руды при рафинировании меди снижает остаточное содержание никеля до сотых долей процента.

Наиболее трудно удаляемыми огневым способом примесями являются мышьяк и сурьма. Отделение их при рафинировании происходит в основном за счет испарения летучих низших оксидов ( $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Поэтому в начальной стадии окисления эти оксиды удаляются достаточно интенсивно. При значительном переокислении меди они переходят в нелетучие оксиды  $\text{As}_2\text{O}_5$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , которые растворяются в черновой меди (в том числе в виде мышьяковых, сурьмяных и свинцовых слюдок). Добиться более глубокого удаления мышьяка и сурьмы можно путем многократного чередования процессов окисления и восстановления. При восстановлении сильно окисленной меди мышьяк и сурьма вновь переходят в трехвалентное состояние и интенсивно возгоняются, при этом недопустимо их восстановление до металлического состояния. На практике этот прием не всегда приемлем, поскольку затягивается операция рафинирования и снижается производительность печей.

Отгонку мышьяка и сурьмы можно улучшить, управляя равновесным парциальным давлением кислорода. Необходимо, чтобы оно несколько превышало упругость диссоциации  $\text{As}_2\text{O}_3$ , но было меньше упругости диссоциации  $\text{As}_2\text{O}_5$ .

Другим направлением удаления мышьяка и сурьмы является связывание их пятивалентных оксидов в нерастворимые в меди арсенаты и антимонаты:



С этой целью в достаточно сильно окисленную медную ванну вмешивают известь или добавляют соду. Операция эта достаточно сложна, связана с большим распылением флюсов, испарением солей натрия и разъеданием

огнеупоров. Поэтому, несмотря на кажущуюся простоту, ее сравнительно редко используют в промышленности.

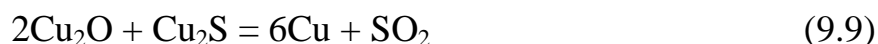
С определенными трудностями при рафинировании сталкиваются также при удалении свинца. Свинец, по сравнению с медью, обладает несколько большим сродством к кислороду. Однако это различие не слишком велико. Кроме этого, образующийся оксид свинца, обладая большей плотностью, чем медь, не всплывает на поверхность расплава. Для устранения этих трудностей процесс рафинирования проводят в печи с кислым подом или применяют кварцевый флюс. Образующийся глет в этом случае вступает во взаимодействие с  $\text{SiO}_2$ , образуя силикат:



Образование силиката облегчает всплывание в шлаке, вследствие меньшей плотности силиката по сравнению с глетом и шлаком. Рафинирование меди от свинца необходимо проводить с получением силикатных шлаков.

К трудно удаляемым примесям относится также висмут. Его содержание в черновой меди, как правило, очень мало, и после огневого рафинирования он почти полностью остается в расплаве.

Частично в стадии окисления удаляется сера по реакции



Реакция взаимодействия оксида и сульфида меди полностью не может завершиться, т.к. для ее протекания в глубокой ванне необходимо достаточно высокое равновесное давление  $\text{SO}_2$ , превышающее суммарно атмосферное давление и гидростатическое давление столба меди в точке протекания реакции. При большой плотности меди гидростатическое давление при глубине ванны 1 м составляет более 70 кПа, которое на практике не достигается.

В результате окислительной операции огневого рафинирования меди железо, цинк, свинец и алюминий удаляются почти полностью. Никель, мышьяк и сурьма при высоком их содержании в черновой меди удаляются лишь частично, а при низком содержании почти полностью остаются в меди. Частично удаляется также сера. Наиболее трудно удаляются примеси висмута, селена и теллура. Они практически полностью остаются в расплавленной меди. Золото, серебро и металлы платиновой группы в процессе огневого рафинирования также практически полностью сохраняются в меди.

### 9.1.3. Восстановление и дегазация меди

После удаления большей части примесей, обладающих большим по сравнению с медью сродством к кислороду, в ней остаются значительное количество кислорода (0,5–0,9 %) и растворенные газы ( $\text{SO}_2$  и др.). Прежде чем

приступить к следующей операции, с поверхности ванны тщательно удаляют шлак, иначе присутствующие в шлаке оксиды восстановятся, и примеси вновь растворятся в металлической меди.

В конце окислительного периода, когда металлические примеси выгорят и, следовательно, кислород  $\text{Cu}_2\text{O}$  перестанет расходоваться на их окисление, концентрация  $\text{Cu}_2\text{O}$  в меди может быстро достигнуть предела насыщения (8,3 % при 1 150 °С).

По окончании окислительной продувки меди и съема шлака приступают к восстановлению  $\text{Cu}_2\text{O}$  (раскислению меди) и удалению растворенных газов. Эта операция складывается из двух последовательно проводимых стадий – дразнения на плотность и дразнения на ковкость.

Основная цель дразнения на плотность – удаление из меди серы и растворенных газов. Для этого расплавленную медь перемешивают газом, что создает благоприятные условия в первую очередь для протекания реакции (9.9).

При дразнении на плотность не следует допускать глубокого восстановления оксида меди и создавать в печи сильно восстановительную атмосферу, т.к. это может привести к восстановлению  $\text{SO}_2$  и обратному переходу серы в медь. Иными словами, медь на этой стадии еще должна содержать достаточное количество растворенного кислорода. Для продувки меди используют газообразные продукты сухой перегонки древесины, природный газ (лучше конверсированный), продукты перегонки нефти. На этой стадии рафинирования целесообразно использовать азот, который на многих заводах получается в качестве побочного продукта на кислородных станциях.

При обработке расплавленной меди восстановительными газами уже на стадии дразнения на плотность начинается восстановление  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

По завершении операции дразнения на плотность приступают к операции дразнения на ковкость. Цель этой операции – восстановление практически всего оставшегося  $\text{Cu}_2\text{O}$  до металла:



В отличие от операции дразнения на плотность, дразнение на ковкость осуществляют в сильно восстановительной атмосфере при загрузке восстановителя на поверхность ванны. В качестве восстановителя можно использовать древесину, древесный уголь, нефтяной кокс, конверсированный газ и мазут.

Основными восстановителями  $\text{Cu}_2\text{O}$  следует считать твердый углерод, оксид углерода  $\text{CO}$ , углеводороды и водород. Каменный уголь, содержащий всегда серу, использовать в качестве восстановителя нельзя.

При дразнении возможно «заражение» меди водородом вследствие его растворения. При затвердевании растворимость водорода резко снижается, и

он выделяется, образуя в затвердевшей меди многочисленные пузырьки. Такая пузырчатая медь чрезвычайно нежелательна для последующего электролитического рафинирования. Во избежание насыщения меди водородом нельзя полностью восстанавливать оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , т.к. при его наличии поглощенный водород быстро им окисляется с образованием легко удаляемых паров воды. На практике обычно оставляют в готовой меди 0,05–0,2 %  $\text{Cu}_2\text{O}$ . На этом заканчивается операция огневого рафинирования черновой меди.

#### 9.1.4. Переработка шлаков огневого рафинирования

Шлаки рафинировочных печей можно разделить на две группы:

1. Кремнекислые шлаки, которые получают в печах на кварцевом поду или при добавке кварца в печь.

2. Основные шлаки – с очень небольшим содержанием  $\text{SiO}_2$ , в которых роль кислотного оксида играет  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Состав шлаков (табл. 9.1) зависит от состава исходной черновой меди, т.к. флюсов в печи практически не добавляют. Температура плавления одного из основных компонентов шлака  $\text{Cu}_2\text{O}$  равна 1 230 °С, но очень часто наличие других тугоплавких компонентов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и особенно  $\text{NiO}$ ) делает шлак очень вязким, иногда почти твердым, и его очень трудно сгребать с поверхности меди, тем более, что жидкую медь в печи нежелательно перегревать выше 1 160 °С.

Таблица 9.1

Типичные составы шлаков огневого рафинирования черновой меди, %

Компоненты шихты	Первичная медь		
	Медные заводы		Медно-никелевые заводы
	на кислом поду	на основном поду	
Корольки меди	7–11	10–19	–
Связанная медь	28–34	40–50	–
$\text{SiO}_2$	15–40	5–10	–
Fe	5–10	5–10	–
Медь общая	–	–	32–36
Pb	–	–	–
Ni	–	–	10–18

Особенно трудно удалять из печи шлаки с высоким содержанием  $\text{NiO}$  и большим количеством запутавшихся корольков меди, это заставляет основную массу никеля выводить с конвертерными шлаками.

Рафинировочные шлаки направляют на переработку в конвертеры.

## 9.1.5. Оборудование для огневого рафинирования меди

В настоящее время на отечественных и зарубежных медеаффинировочных заводах преимущественно используются три разновидности печей: стационарные отражательные, наклоняющиеся типа конвертера и вращающиеся барабанного типа.

**Стационарная печь.** Стационарные анодные печи вместимостью от 100 до 500 т сохраняют свое ведущее положение в производстве рафинированной меди на предприятиях России и СНГ. Их доля составляет 50–60 % от общего парка печей. Применяются они для переработки твердой и жидкой меди.

Конструкция отражательных печей за многолетнюю практику использования не претерпела существенных изменений.

Загрузку меди обычно осуществляют с помощью шаржирных или мостовых кранов через окна, расположенные со стороны загрузочного пролета цеха. Выпуск меди производят с противоположной стороны печи через вертикальную щель в продольной стене. Черновую медь заливают по съемным желобам, устанавливаемым в рабочие окна печи. Расплав меди продувают газами с помощью трубок, вводимых через рабочие окна в расплав металла.

Большинство отражательных печей оборудованы двумя газомазутными горелками, установленными в торцевой части агрегата. Отходящие газы направляются в боры и далее через газоход попадают в теплоэнергетический агрегат или котел-утилизатор, после чего выбрасываются в атмосферу. Футеруются печи хромомагнетитовыми, периклазохромитовыми и форстеритохромитовыми огнеупорами.

Технические характеристики некоторых стационарных печей приведены в [табл. 9.2](#).

Таблица 9.2

Технические характеристики отражательных печей

Показатель	Значения		
	100	200	350
Вместимость, т	100	200	350
Размеры по кладке, м:			
длина		9,7	17,85
ширина		5,0	5,96
высота		–	4,00
глубина ванны			
Вид загрузки	Мостовой кран	—	Шаржирный кран
Тепловая нагрузка, МДж/ч	36,0	60,2	72,6
Число горелок, шт.	1	2	2
Подогрев дутья, К	–	–	
Производительность вентилятор (ВД-12), м <sup>3</sup> /ч			До 35 000
Съем шлака	Вручную	Вручную	Машина
Утилизация тепла	–	–	Теплоэнергетический агрегат
Футеровка	Периклазохромит.	Динас.	Форстерит

На заводе «Люнен» (Германия) фирмой «Кайзер» в 1995 г. была проведена замена старой отражательной печи емкостью 300 т на агрегат фирмы «Мерц» большей вместимости (350 т). Конструкцией новой стационарной печи предусмотрен выпуск металла и шлака с разных сторон. Отапливается она пылеугольной смесью и мазутом. В качестве окислителя используют воздух, восстановителя – природный газ. Кампания печи между сменой футеровки увеличена до 11 мес. по сравнению с прежней (5 мес.).

**Наклоняющаяся печь конвертерного типа.** Наклоняющиеся печи преимущественно используют на предприятиях с полным металлургическим циклом и в основном предназначены для переработки жидкой черновой меди. Такие печи получают все большее распространение в мировой практике рафинирования меди. Например, в странах с развитой медной промышленностью, таких как США и Япония, доля данного типа печей составляет около 90 %. Емкость по меди наклоняющихся печей ряда зарубежных предприятий изменяется от 160 до 400 т. На рафинировочных заводах СНГ используют печи вместимостью 200 т (АГМК, БГМК), на АО «Норильский никель» (Надеждинский з-д) установлена печь емкостью 250 т фирмы «Оутокумпу».

Наклоняющиеся печи, по сравнению с отражательными, имеют ряд *преимуществ*. Заливка черновой меди в них более удобна и менее продолжительна. При необходимости наклоняющаяся печь может выполнять функции миксера, что обеспечивает гибкость в управлении потоками расплава. Сокращается продолжительность окислительного периода. Печи занимают меньшие производственные площади, сравнительно просто вписываются в компоновку конвертерного пролета, располагают большими возможностями механизации и автоматизации процесса. Такие печи характеризуются более низкими капитальными затратами, в частности, меньшим расходом огнеупоров. При работе на этих печах исключены случаи неконтролируемого выпуска расплава. При аварийной ситуации, связанной с течью меди, наклоняющаяся печь достаточно повернуть на соответствующий угол, чтобы перелить расплав в другой агрегат или миксер. *Недостатком* является меньшая герметичность системы отвода газов.

Корпус печи изготавливается из листовой стали толщиной 30–40 мм. Бочка печи имеет два обода, опирающихся на четыре пары роликов, каждая пара заключается в шарнирные балансиры, которые установлены на опорах. Плиты опор находятся на фундаменте. На бочке укреплен зубчатый венец, являющийся ведомой шестерней поворотного механизма. Для подачи в печь газообразных реагентов в бочке установлено 12 фурм, соединенных с коллектором. Подвод воздуха или газа к коллектору производится через патрубок и сальниковое соединение. Отопление печи осуществляется газовой горелкой, расположенной в передней торцевой стенке. Шлаковое окно размером 500x800 мм находится в противоположном торце печи. Окна печи закрываются дверками. Для слива меди предусмотрен круглый шпур диаметром 60 мм. Напор струи жидкой меди регулируется углом поворота печи в сторону розлива. Горловина размером 1 300x1 800 мм изготавливается из стальных



литых сборных деталей и крепится к бочке. Из горловины газы поступают в водоохлаждаемый напыльник и далее в газоход. Футеровка выполнена из магнезитохромитового или хромомagneзитового кирпича.

Наклоняющаяся печь фирмы «Оутокумпу» также сохраняет все элементы типового горизонтального конвертера («Пирса-Смита»), но отличается способом эвакуации газов. С этой целью в противоположной от горелки торцевой части агрегата предусмотрено отверстие диаметром 900 мм. Продувка расплава газами осуществляется посредством двух фурм. Шлак удаляют с помощью шлакоъемной машины через горловину после поворота печи. Схема удаления газов включает камеру дожигания, газоход, дымосос и сборный коллектор, соединенный с дымовой трубой. Футеруется печь хромито-периклазовыми огнеупорными материалами.

Разновидностью наклоняющихся печей является агрегат фирмы «MAERZ OFFEN BAU GmbH» («МЕРЦ») емкостью 350 т ([рис. 9.2](#)). Печь работает с анодразливочным комплексом карусельного типа с весовым дозированием «VENMEC SYSTEMS OY» (Финляндия).

Корпус печи состоит из жестко сваренных стальных сегментов и опирается на обойму с роликами, что позволяет с помощью гидроцилиндров осуществлять наклон агрегата с разными скоростями. При розливе меди скорость поворота составляет  $6 \cdot 10^{-3}$  м/с, а слив шлака и возврат в исходное положение осуществляется с более высокой скоростью  $15 \cdot 10^{-3}$  м/с.

В передней стенке печи имеются два водоохлаждаемых окна размером 1800x1400 мм для загрузки шихты и окно 600x600 мм со стороны отвода газов для слива шлака. Загрузку производят с помощью самоходной завалочной машины на автоходу «DANGO @ DIENENTHAL».

Подача воздуха для окисления меди и природного газа на восстановительной стадии осуществляется посредством блока фурм (4 фурмы), расположенного в задней стенке печи. Здесь же расположена шпуровая летка со съемным желобом для выпуска меди. В случае прекращения подачи технологического дутья предусмотрена автоматическая холостая продувка фурм сжатым воздухом для охлаждения теплонапряженных элементов печи.

Печь укомплектована двумя горелками и системой их компьютерного управления, разработанных фирмой «AMERICAN COMBUSTION Inc.». Горелки расположены в торцевой части печи под углом наклона к зеркалу ванны  $13^\circ$  и оборудованы детекторами наличия факела и запальником, работающим в автоматическом режиме. Печь отапливается природным газом, на сжигание которого вентиляторами подается воздух.

В случае отключения подачи электроэнергии или других неисправностей предусмотрены системы аварийного возврата печи в исходное положение и подача воды на охлаждение кессонов.

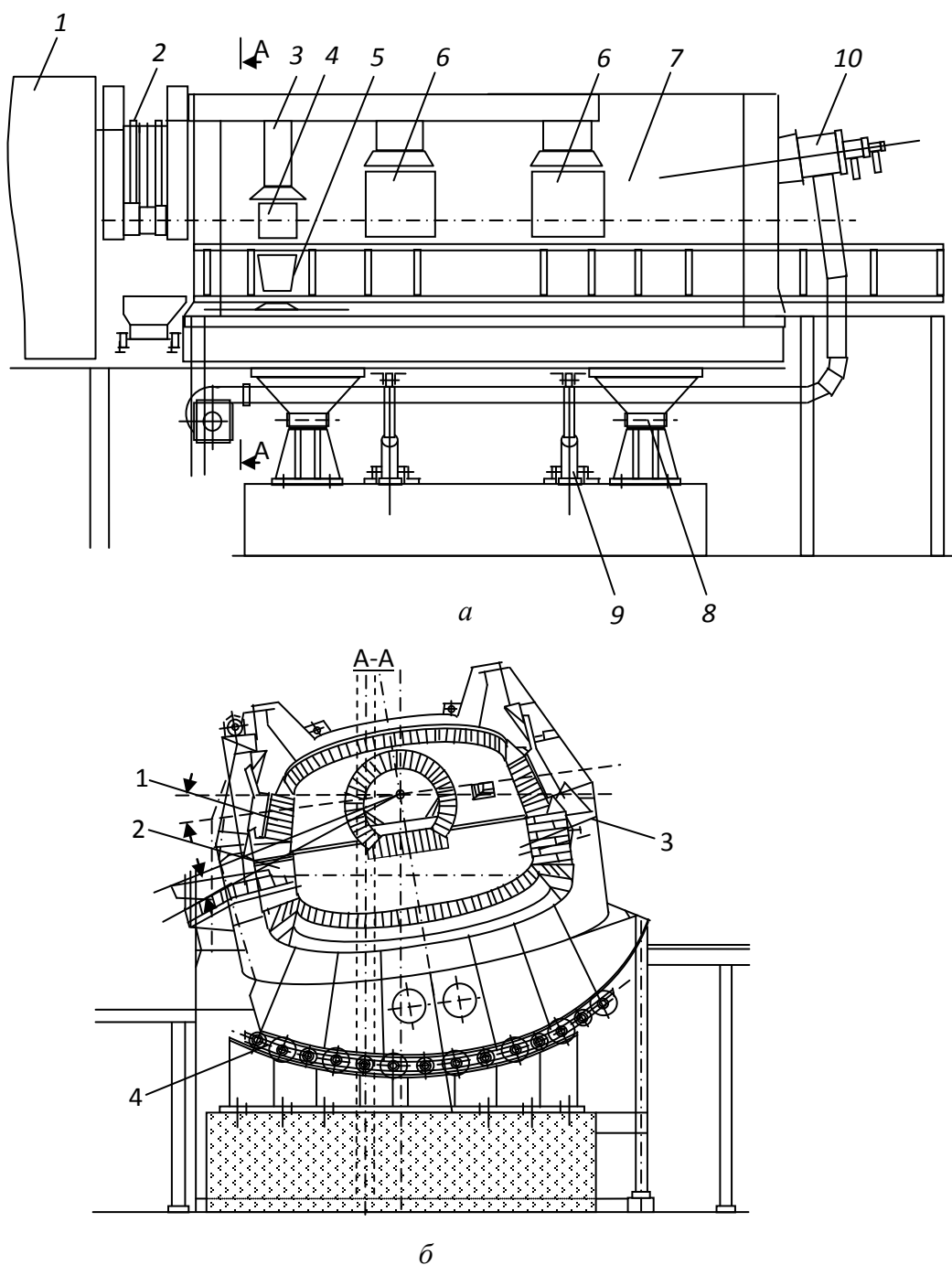


Рис. 9.2. Наклоняющаяся печь «Мерц»: *а* – общий вид: 1 – шлаковая камера; 2 – газоход шарнирный; 3 – отсос газа; 4 – шлаковое окно; 5 – мульда; 6 – загрузочные окна; 7 – корпус печи; 8 – опоры печи; 9 – гидроцилиндры поворота; 10 – горелка; *б* – разрез А-А: 1 – печь; 2 – шлаковое окно; 3 – узел фурмы; 4 – поворотный узел печи

Автоматическая система контроля и управления позволяет устанавливать заданные режимы работы горелок, фурм, воздуходувок, выдает информацию о расходах газа и воздуха в текущий момент времени, а также интегральные характеристики за любой период рафинирования. Обеспечивает

контроль за температурой футеровки печи и шлаковой камеры, углом наклона агрегата, тяговым режимом в печи и шлаковой камере. Осуществляется также контроль за работой систем гидравлики, воздуходувок, блоков клапанов горелок, фурм и режимами охлаждения кессонированных элементов печи.

Отходящие газы (1 273–1 573 К) удаляются через отверстие диаметром 1 100 мм, расположенное на противоположной от горелок торцевой стороне печи. Предварительно они поступают в шлаковую камеру для улавливания брызг расплава. Затем газы направляют в камеру дожигания и котел-утилизатор, после чего на очистку от пыли в рукавный фильтр и на выброс в атмосферу.

Некоторые технические характеристики наклоняющихся печей приведены в [табл. 9.3](#).

Таблица 9.3

Технические характеристики наклоняющихся печей

Показатели	Тип печи		
	АН-200	«Оутокумпу»	«Мерц»
Емкость печи, т	200	250	220–350
Размеры кладки, м:			
длина	9,2	9,2	13,8
ширина	–	–	6,0
высота	–	–	4,5
Глубина ванны, м	1,29	1,4	1,1
Площадь пода, м <sup>2</sup>	–	–	60
Диаметр корпуса, м	3,9	3,9	
Тепловая нагрузка, МДж/ч	32,0	46,2	96,0
Расход воздуха на горелки, м <sup>3</sup> /ч	До 12 000	До 15 000	До 30 000
Производительность вентилятора, м <sup>3</sup> /ч	–	–	До 33 000
Воздух на окисление:			
расход, м <sup>3</sup> /ч	–	–	До 1 400
давление, МПа	–	–	0,25
Расход газа на восстановление, м <sup>3</sup> /ч	–	600–800	До 1 200
Масса футеровки, т	–	–	450

Используя опыт продувки стали инертными газами предприятий черной металлургии, фирма «Аир продактс энд кемикалз» разработала донные фурмы. Конструкция представляет собой пористую огнеупорную втулку и позволяет повысить степень использования газообразных восстановителей до 90 %. Такой фурмой оборудована наклоняющаяся печь вместимостью 300 т завода «Люнен» (Германия).

Вращающиеся печи барабанного типа в отечественной практике рафинирования не применяются. Они установлены на четырех зарубежных заводах «Хитати» (Япония), «Мантос-Бланкос» (Чили), «Реншер» (Швеция), «Ла-Каридат» (Мексика) и предназначены в основном для переработки жидкой меди. Емкость печей изменяется от 60 до 350 т.

Барабанная печь также представляет собой горизонтальный цилиндр с конусными торцевыми частями. Корпус печи, опирающийся на ролики, скреплен с подвижной рамой, что позволяет осуществлять поворот печи в вертикальной плоскости. Зубчатый венец с шестерней обеспечивает вращение печи вокруг горизонтальной оси со скоростью 0,6 об/мин, что ускоряет процессы рафинирования.

Кожух печи изготовлен из листовой стали толщиной 25 мм, длиной 6,1 и внутренним диаметром 2,4 м. В торцевой части установлена мазутная форсунка. Горловина печи диаметром 600 мм находится на противоположной торцевой стороне печи. Газоход и форсунка с воздухопроводом также имеют шарнирные соединения, что позволяет отводить их в сторону от горловины. В торцевой части расположены три леточных отверстия для выпуска меди. Воздух подают в расплав с помощью фурм.

Футеровка печи выполнена из хромомагнетитового и шамотного кирпичей.

## 9.2. Электролитическое рафинирование меди

Основная цель этого передела – получение меди, удовлетворяющей по электропроводности требованиям международного стандарта ( $1,724 \cdot 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). Такая медь содержит обычно более 99,96 % меди, около 0,02 % кислорода и 0,02 % нормируемых в сумме девяти примесей. Дополнительная задача – концентрирование селена, теллура, золота и серебра в богатый полупродукт – шлам.

Следует отметить, что чем выше в исходной меди содержание благородных металлов, тем ниже будет себестоимость электролитной меди. Именно поэтому при конвертировании медных штейнов стремятся использовать в качестве флюса золотосодержащие кварциты.

Литые аноды и тонкие катодные основы из электролитной меди, титана или нержавеющей стали попеременно навешивают в электролитную ванну. Аноды и катоды помещают, располагая электроды в ваннах вертикально, параллельно друг другу. Все аноды соединяются с положительным, а катоды с отрицательным полюсами источника постоянного тока. В ванны подают электролит в виде раствора сернокислой меди, содержащего свободную серную кислоту. Через эту систему пропускают постоянный ток ([рис. 9.3](#)).

При включении ванн в сеть постоянного тока происходит электрохимическое растворение меди на аноде, перенос катионов через электролит и осаждение ее на катоде. Примеси меди при этом в основном распределяются между шламом (твердым осадком на дне ванн) и электролитом.

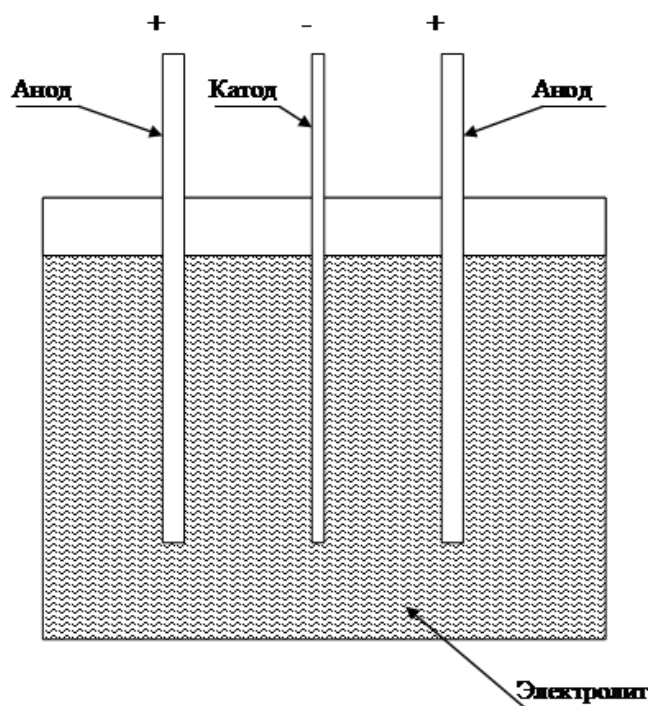


Рис. 9.3. Схема электролитического рафинирования меди

Электролит содержит сульфат меди ( $160\text{--}200\text{ г/дм}^3$ ), серную кислоту ( $135\text{--}200\text{ г/дм}^3$ ), поверхностно-активные добавки (столярный клей и тиомочевину) для улучшения структуры катодных осадков; расход последних  $50\text{--}60\text{ г/т}$  меди.

Электролит непрерывно циркулирует по замкнутой схеме со скоростью  $15\text{--}20\text{ дм}^3/\text{мин}$ . Перед подачей в ванну его подогревают в теплообменниках паром до температуры  $56\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ , что способствует снижению электрического сопротивления.

### 9.2.1. Химизм электролиза и поведение примесей

На медном аноде возможны следующие электрохимические реакции:

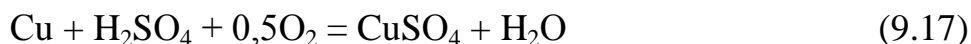


Соотношение концентраций в растворе одновалентной и двухвалентной меди определяется равновесием реакции диспропорционирования:



В состоянии равновесия концентрация в растворе ионов  $\text{Cu}^{2+}$  примерно в тысячу раз больше, чем концентрация ионов  $\text{Cu}^+$ . Тем не менее эта реакция имеет существенное значение для электролиза, т.к. в результате ее протекания наблюдается переход меди в шлам.

На аноде также имеет место прямое химическое растворение меди по реакции



На катоде выделение меди идет в основном за счет разряда ионов двухвалентной меди:



В результате протекания реакций происходит обогащение электролита ионами двухвалентной меди и обеднение серной кислотой. Для поддержания в электролите постоянной концентрации меди и серной кислоты необходимо электролит регенерировать электролизом с нерастворимыми анодами.

Основными требованиями, предъявляемыми к электролиту, являются его высокая электропроводность (низкое электрическое сопротивление) и чистота. Однако реальные электролиты, помимо сульфата меди, серной кислоты, воды и необходимых добавок, обязательно содержат растворенные примеси, содержащиеся до этого в анодной меди. Поведение примесей анодной меди при электролитическом рафинировании определяется их положением в ряду напряжений ([табл. 9.4](#)).

Таблица 9.4

Положение примесей в ряду напряжений

Примесь	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$	$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$
$\varphi^0, \text{В}$	-0,763	-0,44	-0,4	-0,27	-0,25
Примесь	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$	$2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^0$	$\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$
$\varphi^0, \text{В}$	-0,136	-0,126	0,0	+0,212	+0,226
Примесь	$\text{As}^{3+}/\text{As}^0$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	$\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$	$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$	$\text{Au}^+/\text{Au}^0$
$\varphi^0, \text{В}$	+0,247	+0,34	+0,799	+1,4	+1,68

По электрохимическим свойствам примеси можно разделить на четыре группы:

I группа – металлы более электроотрицательные, чем медь (Ni, Fe, Zn, Co и др.);

II группа – металлы, близко стоящие в ряду напряжений к меди (As, Sb, Bi);

III группа – металлы более электроположительные, чем медь (Au, Ag и платиноиды);

IV группа – электрохимически нейтральные в условиях рафинирования меди химические соединения ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Au}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ).

Примеси первой группы, обладающие наиболее электроотрицательным потенциалом, практически полностью переходят в электролит. Исключение составляет лишь никель, около 5% которого из анода осаждается в шлам в виде твердого раствора никеля в меди. Твердые растворы по закону Нернста становятся даже более электроположительными, чем медь, что и является причиной их перехода в шлам.

Особо, по сравнению с перечисленными группами примесей, ведут себя свинец и олово, которые по электрохимическим свойствам (табл. 9.4) относятся к примесям I группы, но по своему поведению в процессе электролиза могут быть отнесены к примесям III и IV групп. Свинец и олово образуют нерастворимые в сернокислом растворе сульфат свинца  $\text{PbSO}_4$  и метаоловянную кислоту  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ .

Электроотрицательные примеси на катоде в условиях электролиза меди практически не осаждаются и постепенно накапливаются в электролите. При большой концентрации в электролите металлов первой группы электролиз может существенно расстроиться.

Накопление в электролите сульфатов железа, никеля и цинка снижает концентрацию в электролите сульфата меди. Кроме того, участие электроотрицательных металлов в переносе тока через электролит усиливает концентрационную поляризацию у катода.

Электроотрицательные металлы могут попадать в катодную медь в основном в виде межкристаллических включений раствора или основных солей, особенно при их значительной концентрации в электролите. В практике электролитического рафинирования меди не рекомендуется допускать их концентрацию в растворе свыше следующих значений, г/л: 20 Ni; 25 Zn; 5 Fe.

Примеси II группы (As, Sb, Bi), имеющие близкие к меди электродные потенциалы, являются наиболее вредными из-за возможности загрязнения катода. Будучи несколько более электроотрицательными по сравнению с медью, они полностью растворяются на аноде с образованием соответствующих сульфатов, которые накапливаются в электролите. Однако сульфаты этих примесей неустойчивы и в значительной степени подвергаются гидролизу, образуя основные соли (Sb и Bi) или мышьяковистую кислоту (As). Основные соли сурьмы образуют плавающие в электролите хлопья студенистых осадков («плавучий» шлам), которые захватывают частично и мышьяк.

В катодные осадки примеси мышьяка, сурьмы и висмута могут попадать как электрохимическим, так и механическим путем в результате адсорбции тонкодисперсных частичек «плавучего» шлама. Таким образом, примеси II группы распределяются между электролитом, катодной медью и шламом. Предельно допустимые концентрации примесей II группы в электролите составляют, г/л: 9 As; 5 Sb и 1,5 Bi.

Распределение примесей I и II групп по продуктам электролиза приведено в табл. 9.5.

Распределение примесей I и II групп и меди между продуктами электролиза, % от исходного

Продукт электролиза	Cu	Группа I					Группа II		
		Ni	Zn	Fe	Pb	Sn	As	Sb	Bi
Электролит	1–2	75–100	100	100	–	–	55–75	10–60	20–30
Шлам	0,1–0,2	0–25	–	–	> 99	> 99	20–40	40–90	60–80
Катод	98–99	0,5	–	–	< 1	< 1	~ 10	~ 10	~ 10

Более электроположительные по сравнению с медью примеси (III группа), к которым относятся благородные металлы (главным образом Au и Ag), в соответствии с положением в ряду напряжений должны переходить в шлам в виде тонкодисперсного остатка. Это подтверждается практикой электролитического рафинирования меди.

Переход золота в шлам составляет более 99,5 % от его содержания в анодах, а серебра – более 98 %. Несколько меньший переход серебра в шлам по сравнению с золотом связан с тем, что серебро способно в небольшом количестве растворяться в электролите и затем из раствора выделяться на катоде. Для уменьшения растворимости серебра и перевода его в шлам в состав электролита вводят небольшое количество иона хлора.

Произведение растворимости  $AgCl$  выражается небольшой величиной, что и позволяет перевести серебро в шлам с большой полнотой.

Несмотря на практически полный переход золота и серебра в шлам, они все же в небольшом количестве попадают в катодные осадки. Объясняется это механическим захватом взмученного шлама и отчасти явлением катодфореза. На механический перенос шлама на катод влияют применяемая плотность тока и взаимосвязанная с ней скорость циркуляции электролита. С увеличением скорости циркуляции вследствие взмучивания шлама переход золота и серебра на катод возрастает. При выборе плотности тока и способа циркуляции электролита необходимо учитывать содержание благородных металлов в анодах. В случае их повышенного содержания плотность тока должна быть меньше. Снижению переноса шлама на катод способствует также наличие в ванне зоны отстаивания (область от нижнего конца катода до дна ванны). На многих заводах электролит перед его возвращением в ванну в цикле циркуляции подвергают фильтрованию, что уменьшает потери шлама и обеспечивает получение более чистой меди.

Аналогично электроположительным примесям ведут себя при электролизе меди химические соединения (примеси IV группы). Хотя в принципе химические соединения и могут окисляться на аноде и восстанавливаться на катоде, что используют в специальных процессах, в условиях электролитического рафинирования меди анодного потенциала недостаточно для их окисления. Поэтому при электролизе меди в электродных процессах они не участвуют и по мере растворения анода осыпаются на дно ванны. В виде селенидов и теллуридов переходят в шлам более чем 99 % селена и теллура.



Таким образом, в результате электролитического рафинирования анодной меди все содержащиеся в ней примеси распределяются между катодной медью, электролитом и шламом.

### 9.2.2. Параметры и показатели электролиза меди

Основными характеристиками, определяющими параметры и показатели электролитического рафинирования меди, являются плотность тока, выход металла по току, напряжение на ванне, удельный расход электроэнергии.

Плотность тока является важнейшим параметром процесса электролиза. Она выражается в амперах на единицу поверхности электрода ( $D = I/S$ ). В металлургии меди ее принято выражать в амперах на квадратный метр площади катодов. По закону Фарадея на каждый 1 А·ч электричества осаждается 1 электрохимический эквивалент металла. Следовательно, с увеличением плотности тока интенсивность (производительность) процесса электролиза возрастает.

Величина плотности тока, при которой проводят процесс электролитического рафинирования, определяет все его основные технико-экономические показатели: напряжение на ванне, выход по току, расход электроэнергии, а также капитальные и эксплуатационные затраты. С увеличением плотности тока при прочих равных условиях увеличивается производительность цеха, уменьшаются число потребных ванн, затраты на капитальное строительство и рабочую силу, но возрастают затраты на электроэнергию.

Существует также понятие технологической плотности тока, которая определяется чистотой перерабатываемых анодов, содержанием вредных примесей в электролите и качеством получаемых катодов. Чем чище аноды и, следовательно, чем меньше примесей содержится в электролите, тем при большей технологической плотности тока можно проводить процесс электролиза. Чаще всего заводы работают при плотности тока 240–300 А/м<sup>2</sup>. Следует отметить, что с увеличением плотности тока увеличиваются потери благородных металлов за счет большего взмучивания шлама и захвата его растущим катодным осадком. В настоящее время применение особых режимов электролиза (реверсивного тока, измененной системы циркуляции электролита и др.) позволяет довести плотность тока до 500 А/м<sup>2</sup> и более.

Электрохимический эквивалент меди составляет 1,1857 г/(А·ч). Однако практически при электролизе для выделения 1 г-экв металла расходуется электричества больше. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что часть электрического тока расходуется на побочные электрохимические процессы и утечку тока. Степень использования тока на основной электрохимический процесс называется выходом металла по току.

В практике электрометаллургии цветных металлов в большинстве случаев приходится иметь дело с катодным выходом по току, т.к. масса катодного осадка определяет конечный выход товарной продукции.

Плотность тока на катоде в условиях электролитического рафинирования меди выражается суммой плотностей тока, приходящихся на разряд катионов меди, водорода и примесей:

$$D_{\text{к}} = D_{\text{Cu}} + D_{\text{H}} + D_{\text{пр}}.$$

**Теоретический катодный выход меди по току** определяется отношением

$$\eta = D_{\text{Cu}} / D_{\text{к}}.$$

Выход по току может быть выражен в долях единиц или в процентах (путем умножения  $\eta$  на 100).

В заводской практике выход по току принято определять с учетом влияния многих факторов по следующему соотношению:

$$\eta = \frac{M_{\text{пр}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100 = \frac{M_{\text{пр}}}{qI\tau} \cdot 100\%,$$

где  $M_{\text{пр}}$  – практическая масса катодного осадка меди, г;  $M_{\text{теор}}$  – теоретическая масса катодного осадка меди, вычисленная по закону Фарадея, г;  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – продолжительность процесса электролиза, ч;  $q$  – электрохимический эквивалент металла, г/(А·ч).

**Напряжение на ваннах** при электролитическом рафинировании меди определяется по формуле

$$U = \varphi + I \cdot R_{\text{эл}} + I \cdot R_{\text{пр}},$$

где  $\varphi$  – разность анодной и катодной поляризации, В;  $R_{\text{эл}}$ ,  $R_{\text{пр}}$  – сопротивление электролита, проводников, контактов и т.д., Ом.

При общей величине падения напряжения на ваннах при рафинировании меди порядка 0,3–0,4 В около 70–80 % его приходится на преодоление сопротивления электролита, до 15–20 % – на преодоление сопротивления проводников, тока и контактов, 5–6 % – на катодную и анодную поляризацию.

Все примеси анодной меди снижают электропроводность электролита. Проводимость особенно заметно уменьшается с ростом концентрации в нем железа и никеля.

При электролизе состав электролита неоднороден в объеме. В прикатодном пространстве раствор обеднен медью, а в прианодном, наоборот, ею обогащен. При отсутствии массообмена в межэлектродном пространстве электролит расслаивается по плотности – обогащенный медью и «тяжелый» электролит опускается на дно ванны. Расслаивание ведет к неравномерному протеканию электродных процессов по высоте электродов. Для устранения

этих явлений электролит необходимо перемешивать и тем интенсивнее, чем выше применяемая плотность тока.

Поскольку одновременно с перемешиванием нужно поддерживать оптимальную температуру электролита, что осуществляют не индивидуальным подогревом его в каждой ванне, а централизованным, то электролитическое рафинирование меди повсеместно ведут с проточной циркуляцией электролита, обеспечивающей полную его замену в ванне за 2,0–2,5 ч. При этом одновременно часть электролита отбирают на регенерацию.

Обычно электролит подогревают до температуры 50–55 °С. Сильный нагрев приводит к испарению электролита с поверхности, ухудшению условий труда и дополнительному химическому растворению меди.

**Удельный расход электроэнергии** на осуществление электролитического рафинирования меди может быть рассчитан по соотношению

$$W = \frac{U}{1,1857\eta},$$

где  $W$  – удельный расход электроэнергии, кВт · ч/т;  $U$  – напряжение на ванне, В; 1,1857 – электрохимический эквивалент меди, г/(А · ч);  $\eta$  – выход по току, доли единицы.

### 9.2.3. Аппаратурное оформление и практика процесса электролиза

В настоящее время для [электролитического рафинирования меди](#) в основном используют цельнолитые [железобетонные ванны ящичного типа](#) ([рис. 9.4](#)).

Ванна – основной агрегат для электролитического рафинирования меди должна обладать высокой прочностью, т.к. в нее загружают электроды общей массой около 10 т и заливают до 10 м<sup>3</sup> электролита; стойкостью к агрессивным растворам (концентрация серной кислоты свыше до 200 г/дм<sup>3</sup> при температуре 330–340 К); форма ванны должна обеспечить удобство при работе, осмотре и ремонте, а также рациональное использование площади помещения, т.е. обеспечить выпуск с единицы площади цеха максимального количества продукции.

Наибольшее распространение получили ванны из монолитного или сборного бетона, чаще всего кислотоупорного ([рис. 9.4](#)). Внутренние размеры ванн, м: длина 3,5, ширина 1,0, глубина 1,3. Габариты электролизных ванн определяются размерами электродов и расстоянием между ними. Глубину ванн, кроме длины электродов, определяют с учетом количества и качества образующегося шлама и сроков чистки электролизеров. Ширина ванны должна быть на 100 мм больше ширины катода. Между торцевой стенкой ванны и крайними катодами оставляют расстояние от 150 до 210 мм, а со стороны ввода электролита – не менее 200 мм. Длина ванны зависит от числа электродов и расстояния между ними. Количество анодов на единицу больше

количества катодов, которое рассчитывают по выбранной силе тока  $I$ , оптимальной катодной плотности тока  $i_k$  и рабочим размерам полотна катода ( $a$  – длина,  $b$  – ширина):

$$N_k = I / (2 \cdot i_k \cdot ab).$$

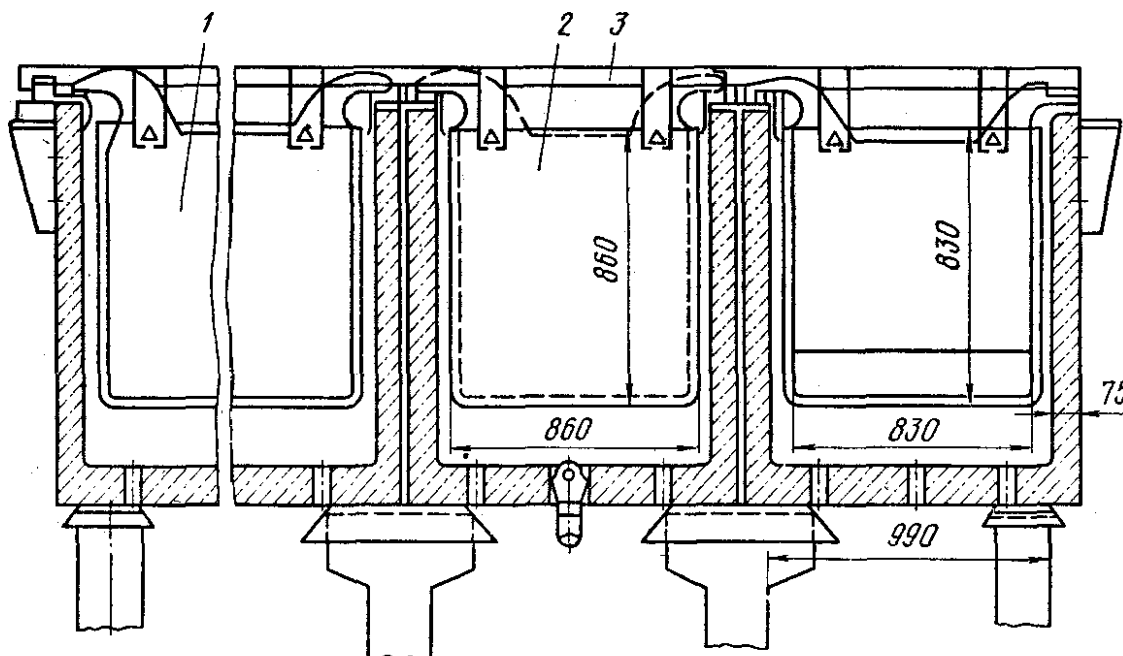


Рис. 9.4. Блок железобетонных ванн (поперечный разрез): 1 – анод; 2 – катод; 3 – катодная штанга

Межэлектродное расстояние (между центрами одноименных электродов) колеблется от 89 до 110 мм, на данном предприятии оно составляет 102 мм. Уменьшение межэлектродного расстояния увеличивает производительность ванны, но увеличивает число коротких замыканий и трудозатраты на обслуживание. Наименьшее значение этого размера отмечено лишь в новых технологиях рафинирования, связанных с применением тонких анодов.

Обслуживание электролитных ванн заключается в завешивании анодов и катодных основ, правке катодных листов в начале их наращивания, выемке готовых катодов и остатков анодов, частичном и полном (перед ремонтом ванн) сливе электролита, выгрузке шлама, контроле за состоянием контактов и шин, регулировании скорости циркуляции электролита, устранении утечек тока и коротких замыканий.

Футеровка из винипласта значительно дешевле ранее применявшейся свинцовой, однако, в отличие от нее, имеет меньший срок службы в связи со «старением» винипласта, эксплуатируемого в агрессивной среде (появление хрупкости). По этой же причине не получили распространения ванны, изготовленные из полимербетона. Поэтому поиск более стойкого и технологичного футеровочного материала электролизных ванн до сих пор является ак-

туальным.

Ванны установлены на столбах с изоляторами из стекла, фарфора или текстолита на высоте 4–5 м от нулевой отметки. Под ваннами размещены насосы, трубопроводы и сборники электролита.

Для спуска шлама и раствора при разгрузке в днища ванн имеется отверстие с пробкой. На некоторых заводах, чтобы не нарушить прочность и герметичность облицовки, стоков в днище ванн не делают. В этом случае ванны разгружают с помощью насосов.

На большинстве современных заводов медные электролизные ванны объединяют в блоки по 5–20 шт., а блоки – в серии. Как правило, в серию входят два блока.

В электрическую систему питания постоянным током ванны в блоках и блоки в сериях включены последовательно, а электроды в отдельных ваннах – параллельно. Эта система включения ванн и электродов получила название «мультиплъ». Возможна также серийная схема включения ванн, по которой все электроды в ванне включаются последовательно, а ток от источника распределяется параллельно на несколько ванн. По этой схеме каждый электрод работает биполярно, одна его сторона служит анодом, а другая катодом. Такая более экономичная схема электролиза пригодна только для рафинирования сравнительно «чистой» анодной меди, содержащей мало благородных металлов. Ее применяют только на двух заводах в мире.

Длина ванны зависит от расстояния между осями электродов и их числа. Число анодов, навешиваемых в одну ванну, на разных заводах колеблется от 29 до 48 шт. Нормальное расстояние между осями одноименных электродов обычно составляет около 100 мм, что соответствует ширине межэлектродного пространства (между анодом и катодом), равной примерно 30–40 мм.

Подвод тока к электродам рафинировочных ванн осуществляют при помощи медных шин, расположенных по бортам ванн. При объединении ванн в блоки на бортах крайних ванн прокладывают главные (токоподводящие) шины, а на перегородках между отдельными ваннами – промежуточные. Для предотвращения утечек тока шины изолируют от каркаса ванны.

Подключение ванн к системе питания электролитом в настоящее время чаще всего осуществляют по однокаскадной схеме. В этом случае подогретый электролит из напорного бака с помощью распределительного коллектора подводится к каждой ванне и, пройдя через нее, вновь поступает на подогрев в сборный резервуар.

На большинстве заводов электролит подают в нижнюю зону ванны, а отводят сверху. Однако такая схема подачи раствора способствует большому взмучиванию шлама и его переходу в катоды. При больших количествах образующегося при электролизе шлама целесообразно применять обратную циркуляцию, т.е. подавать электролит сверху, а отводить снизу.

Движение электролита вдоль длинной оси ванны перпендикулярно плоскостям электродов нельзя признать правильным, т.к. в этом случае не обеспечивается более всего необходимое перемешивание раствора в межэлектродных зонах. При таком способе циркуляции, особенно при повышен-

ных плотностях тока, трудно получать качественные осадки.

Для повышения эффективности перемешивания электролита его рекомендуется подавать с продольной стороны ванны, чтобы он протекал параллельно плоскостям электродов. При этом электролит заливают в одну из крайних ванн блока и он последовательно перетекает во все остальные ванны через специальные отверстия (внизу) и пороги (вверху), имеющиеся в промежуточных перегородках. Ванны с таким движением электролита называются прямоточными.

Электроды при электролитическом рафинировании меди служат аноды, полученные в результате огневого рафинирования меди и катодные основы.

Аноды представляют собой слитки пластинчатой формы, отлитые с ушками, которыми они опираются на токоподводящие шины и борта ванн (рис. 9.5, а). Обычно на одном из ушков при отливке, делают углубление для размещения в нем катодной штанги.

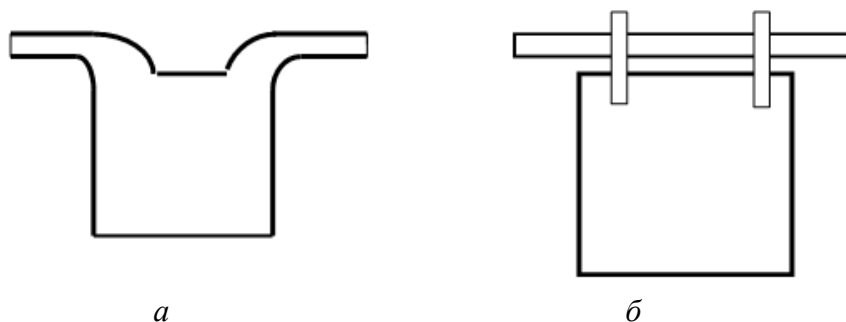


Рис. 9.5. Форма медных анодов (а) и катодных основ (б)

Форма и размеры анодов определяются техническими условиями, установленными для каждого предприятия. Полотно анода должно быть ровным, с кривизной по вертикали не более 7 мм, без заплесков, выступов, углублений, шишек и пузырей высотой более 7 мм и диаметром до 30 мм.

На заводах нашей страны медные аноды выпускают трех марок (СТП 05774969-01, табл. 9.6).

Таблица 9.6

Химический состав анодов

Марка анода	Массовая доля, %					
	Медь и серебро, не менее	Примеси, не более				
		As	Sb	Ni	Bi	O
Ан-1	99,5	0,03	0,03	0,05	0,003	0,10
Ан-2	99,3	0,06	0,06	0,20	0,010	0,12
Ан-3	99,1	0,10	0,10	0,45	0,030	0,15

Типичный размер полотна анодов составляет 900x900 мм. Толщина анодов колеблется в пределах 30–42 мм; она существенно влияет на технико-

экономические показатели работы цеха. Скорость электрохимического растворения верхней и нижней частей анодов больше, чем средней части и чтобы избежать обрыва анодов, их отливают в клинообразной форме – верхняя часть толще нижней примерно на 10 %.

Работа на толстых анодах выгодна для уменьшения доли анодных остатков и увеличения времени срабатывания анодов, что ведет к снижению трудозатрат, связанных с их загрузкой, выгрузкой и очисткой ванн от шлама. Снижается также и расход некоторых вспомогательных материалов (бруски, используемые в качестве изоляторов). Однако использование утолщенных анодов требует существенного увеличения межэлектродного расстояния и в ванне размещается меньшее число электродов, что снижает ее производительность, возрастает количество меди, находящейся в незавершенном производстве.

Более прогрессивным вариантом является применение тонких анодов, рассчитанных на один срок срабатывания, реализованное на заводах «Онахама» (Япония), «Кидд-Крик» (Канада) с использованием нового метода их литья (процесс «Хазелетт»).

Практика медеэлектролитных заводов свидетельствует о необходимости использования высококачественных анодов, что значительно повышает технико-экономические показатели процесса электролитического рафинирования меди.

Исследованиями состава анодов, их массы и геометрии, качества отливки, наличия пустот и трещин в теле анода, выполненными в опытно-промышленных и промышленных условиях, установлено, что на качество катодов значительно влияет качество отливки анодов. В первый период электрорафинирования качество катодов определяется в основном внешними дефектами отливки анодов, а в дальнейшем процесс зависит от наличия внутренних дефектов отливки и, в меньшей степени, от их химического состава. Разница в массе анодов существенно влияет не только на показатели рафинирования, но и непосредственно на качество катодов.

С целью улучшения качества анодов, особенно их физико-механических свойств (таких, как постоянство массы, качество поверхности и др.) применяют контроль массы при разливке анодов, предварительную правку анодов, фрезерование поверхности контакта, а также производство анодов путем отливки полосы (технология «Контиланод»).

Основные операции с анодами (взвешивание и правка анодов, зачистка контактов, расстановка на требуемое расстояние, загрузка в ванны, выемка анодных остатков) на большинстве заводов выполняются на автоматических и полуавтоматических линиях. Поэтому продолжается поиск оптимальной формы анода, пригодной для современных условий рафинирования. Так, с целью автоматизации завешивания и выемки анодов предложено их отливать с дополнительным горизонтальным выступом с отрогками. Для работы на высоких плотностях тока предложена конструкция анода в виде решетки, укрепленной на медных штырях, для предотвращения коррозии запрессованных в титановую оболочку.

Важное значение имеет место производства анодов: на медеплавильных или на медеэлектролитных предприятиях. Как правило, производительность медеэлектролитных заводов больше, чем медеплавильных, поэтому медеэлектролитный завод обслуживает несколько медеплавильных предприятий.

Себестоимость отливки анодов при меньшем масштабе производства всегда выше на медеплавильных заводах, чем на крупном медеэлектролитном предприятии. Очевидно, что и капитальные вложения на создание нескольких анодных переделов также будут выше. К тому же отливка анодов на медеплавильном заводе дает значительную экономию топлива, т.к. в этом случае расплав меди из конвертеров заливают непосредственно в рафинировочную печь. Это упрощает погрузо-разгрузочные операции, исключает встречную перевозку рафинировочных шлаков.

Сосредоточение производства анодов на медеэлектролитных заводах обеспечивает постоянство состава анодного металла, его кристаллической структуры, размеров и массы анодов, что важно для проведения электролитического рафинирования меди с высоким использованием тока. Кроме того, на медеэлектролитном предприятии всегда имеется потребность переплавлять собственные оборотные материалы (анодные остатки, изложницы, катоды регенеративных ванн).

Вовлечение в переработку больших объемов бедных полиметаллических руд и вторичной меди обусловило проблему качества анодов: ухудшение состава анодов приводит к изменению химического состава электролита, вызывает пассивацию анода.

Большинство предприятий стремятся вести электролитическое рафинирование на высококачественных анодах. Однако черновая медь для приготовления анодов, поступающая от различных поставщиков и различающаяся по составу, смешивается, что затрудняет ее переработку и требует тщательно подбирать технологию электролитического рафинирования.

Ключевым вопросом этой проблемы является рациональное распределение сырья по предприятиям в зависимости от ведущих примесей и выбор соответствующей технологии его переработки. Аноды, поступающие на рафинирование, условно делятся на следующие группы:

- получаемые из первичного сырья с повышенным содержанием платиноидов и никеля;
- из первичного сырья с низким содержанием примесей;
- из первичного сырья с повышенным содержанием мышьяка и сурьмы;
- из вторичного сырья с повышенным содержанием никеля, олова, свинца, мышьяка.

Специализация заводов или отдельных медеаффинировочных переделов на переработке конкретного вида сырья позволяет проводить рафинирование в оптимальных условиях, обеспечивающих максимальный вывод ведущей примеси из процесса.

Катодные основы изготавливают из медных листов, полученных электролитическим путем в специальных ваннах при меньшей плотности тока, что способствует получению ровной и плотной поверхности катодного осад-



ка (рис. 9.5, б). Размеры катодных основ превышают размеры анодов по длине на 25–50 мм, по ширине на 50–60 мм. Это в значительной степени предотвращает повышение плотности тока на краях катодных листов и образование на них крупных дендритов и шишек. Катодные основы подвешивают в ваннах на медных трубчатых штангах.

Размерами катодов определяется ширина электролитной ванны. Обычно расстояние от боковых кромок катодов до стенки ванны составляет около 200 мм и от нижних до днища ванны 400–600 мм (для осаждения шлама). Длина ванны зависит от расстояния между осями электродов и их числа. Число анодов, завешиваемых в одну ванну, на разных заводах колеблется от 29 до 48 шт. Число катодов в ванне всегда на один больше, что обеспечивает равномерное растворение всех анодов, включая крайние. Нормальное расстояние между осями одноименных электродов обычно составляет около 110 мм, что соответствует ширине межэлектродного пространства (между анодом и катодом), равной примерно 35–40 мм.

Подвод тока к электродам рафинировочных ванн осуществляют при помощи медных шин, расположенных по бортам ванн. При объединении ванн в блоки на бортах крайних ванн прокладывают главные (токоподводящие) шины, а на перегородках между отдельными ваннами – промежуточные. Для предотвращения утечек тока шины изолируют от каркаса ванны.

Время наращивания катода в зависимости от плотности тока составляет от 6 до 15 суток, анод растворяется в течение 20–30 сут. Масса катода перед выгрузкой из ванны достигает 60–140 кг. Анодные остатки (12–18 % от первоначальной массы) переплавляют в анодных печах.

В процессе циркуляции электролита происходит накопление в нем меди и электроотрицательных примесей. Медь накапливается в результате образования на аноде некоторого количества ионов  $\text{Cu}^+$  и химического растворения катодов и анодов в присутствии растворенного в электролите кислорода:



Регулирование и поддержание оптимального состава электролита осуществляют путем вывода части электролита на регенерацию и своевременными добавками к нему соответствующих реагентов (воды, серной кислоты, коллоидов и т.д.). Оптимальную температуру (55–65 °С) раствора поддерживают централизованным подогревом электролита в теплообменных аппаратах, обогреваемых острым паром или электрическим током.

С повышением температуры электролита повышается его электропроводность, но возрастает испарение с зеркала раствора, что ведет к усилению загазованности цеха и ухудшению условий труда обслуживающего персонала. Для уменьшения испарения электролита применяют различные способы покрытия зеркала ванн. Так, например, используют пластмассовые шарики или полиэтиленовую пленку. Для снижения загазованности необходима улучшенная вентиляция в цехах.

Количество отводимого на регенерацию электролита определяется по

времени накапливания до предельной концентрации наиболее опасной примеси. Обычно в наиболее короткий срок накапливаются никель или мышьяк.

Тонкие листы для изготовления катодных основ получают электролизом в специально выделенных матричных ваннах. Их число составляет 10–14 % от числа товарных ванн. Электродами в матричных ваннах служат обычные аноды и катодные матрицы, изготовленные из катаной меди, нержавеющей стали или титана. Для облегчения сдирки осадка электролитной меди с матриц на их плоской поверхности вблизи торцов делают остроугольные канавки или торцы изолируют кромками из синтетических материалов.

Чтобы получить качественные катодные осадки, электролиз в матричных ваннах ведут при пониженной плотности тока (не более 220–230 А/м<sup>2</sup>) с использованием электролита с повышенным содержанием меди и поверхностно-активных добавок при умеренных температуре и скорости циркуляции электролита.

В связи с необходимостью повышения качества катодной меди многие медеэлектролитные заводы переходят на безосновную технологию ее получения, которая, кроме этого, позволяет:

- уменьшить расстояние между электродами до 90–95 мм, за счет чего увеличить на 11–13 % количество анодов в ванне и производительность цеха;
- ликвидировать матричный передел и уменьшить объем незавершенного производства;
- существенно уменьшить эксплуатационные затраты, в т.ч. за счет устранения затрат, связанных с короткими замыканиями.

Недостатком использования медных стартерных катодов, получаемых осаждением на медные сульфидированные матрицы, является низкое качество стартерного листа, зависящее от подготовки поверхности матрицы. Оно чаще всего было недостаточным: на шероховатой стороне листа наблюдалось повышенное число конусообразных наростов. Применение таких стартерных катодов в свою очередь приводило к получению катодной меди с повышенным содержанием примесей из-за захвата шлама неровностями катода; разделительная смазка, попадая на стартерные листы, также загрязняет катодный осадок. Улучшение качества катодов осуществляется путем дальнейшего внедрения механизированных систем для изготовления стартерных катодов (включая правку и прессование), прессования катодов после их кратковременного пребывания в ваннах, обеспечивающих лучшее качество стартерного листа (мелкозернистый, упругий) и, следовательно, качество осадка.

Отмеченные недостатки наиболее полно устранены в случае применения безосновной технологии получения катодов с *использованием матриц многократного использования*, изготовленных из титана или нержавеющей стали, и с совершенствованием способов их крепления. Катоды имеют уплотнения на боковых кромках из поливинилхлорида или из тугоплавкой смолы, которые предотвращают осаждение меди на них с целью дальнейшей сдирки осадка.

Внедрение процесса обеспечило снижение трудоемкости электролиза на 67 % благодаря механизации вспомогательных работ; исключило матрич-

ный передел и необходимость контроля коротких замыканий. Кроме того, оно позволило уменьшить межэлектродные расстояния за счет строгого плоско-параллельного расположения жестких матриц относительно анодов, при этом появилась возможность на 7,5 % увеличить рабочую площадь в электролизере. Также это даст возможность увеличить выпуск катодной меди при тех же параметрах процесса и габаритах цеха, т.к. не будет необходимости в ваннах для производства катодов (матричные ванны), они автоматически станут товарными.

Полотно катодной матрицы из листа нержавеющей стали может быть подвешено на планке прямоугольного сечения. Концы планки выступают за края листа и служат электроконтактами. По верхней стороне планки уложена лента из нержавеющей стали. В верхнем крае катода делают вертикальные разрезы и разгибают полученные полоски попеременно в разные стороны. Затем в полученное V-образное углубление укладывают медную штангу квадратного сечения таким образом, чтобы выступающие концы можно было установить на борта ванны. Полоски огибают вокруг двух сторон штанги (правой и верхней, левой и верхней), причем правая и левая стороны полосок несколько длиннее штанги. За счет этого верхние части полосок катода образуют со штангой угол и являются пружинами, прижимающими штангу к катоду. Вторая конструкция аналогична первой, но полоски не огибаются вокруг штанги, а приварены к ней медной проволокой.

Полотно матрицы, изготовленной из титанового листа, может быть соединено с медной подвесной шиной и при помощи струбцины с накладками, прижатыми с обеих сторон к шинам и матрице. В шинах и в матрице имеется желоб по всей ширине с обеих сторон, а в накладках – соответствующие выступы в виде шипов, окруженных эластичным материалом (например, полиэтиленом). Они обеспечивают плотный контакт по всей ширине шины и матрицы.

Лучшим способом подготовки поверхности матриц является механическая обработка зачистка металлической щеткой, пескоструйная обработка, механическое шлифование, обработка алмазной лентой. Для облегчения съема осадка на нижней и боковых кромках матрицы делают риски глубиной около 1,5 мм, а края матриц изолируют неэлектропроводным материалом. На медьэлектролитных заводах расширяется практика изготовления катодных матриц из металлов, не вступающих во взаимодействие с осадком.

С целью сокращения числа переделов и затрат при изготовлении, уменьшении стоимости и веса, доли ручного труда при обслуживании предложена комбинированная матрица, состоящая из стеклопластиковой основы, покрытой титаном за исключением краев, что облегчает отделение осадочного металла и улучшает условия работы матрицы. При изготовлении применены модифицированные фурфуроловым спиртом и цианобутиленом эпоксидные смолы.

Кроме основного оборудования (электролизные ванны), в цехе размещаются установки для приготовления катодных основ, а также транспортное и другое вспомогательное оборудование.

Совершенствование оборудования цехов предполагает современное механизированное и автоматизированное производство, что должно обеспечить более высокую производительность труда. Особого внимания заслуживают операции, связанные с заменой электродов, транспортные операции, промывка катодов и анодных остатков, выгрузка шлама из ванн, подготовка катодных основ, контроль состояния ванн.

Загрузку в ванны анодов, удаление анодных остатков и выгрузку готовых катодов производят мостовым краном с использованием специальной траверсы с фиксированным положением на ней электродов, называемой «борной» (рис. 9.6). Это обеспечивает постоянство межэлектродных расстояний по всей длине ванны и упрощает ее обслуживание при загрузке и выгрузке электродов. Катодные основы чаще всего завешивают вручную, строго фиксируя вертикальность их подвески.

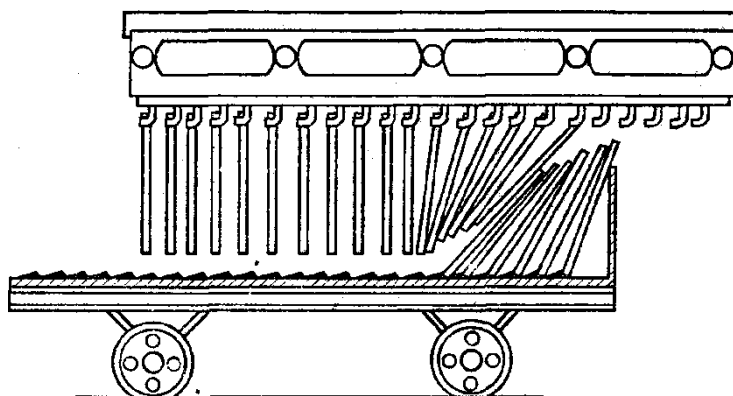


Рис. 9.6. Борная траверса для захвата и переноса электродов

Эффективный способ сдирки катодного осадка, полученного по основной технологии электролитического рафинирования меди, реализован в механизированной линии по обработке матриц и катодной меди фирмы «Wenmec» (Швеция), эксплуатируемой на ЗАО «Кыштымский медь-электролитный завод» (производительность 350 матриц в час; размеры 20 500x11 410x7 550 мм). Линия (стрипп-машина) выполняет следующие операции: промывку катодной меди и регенерацию воска; сдирку катодной меди; стопирование катодной меди; взвешивание и упаковку катодной меди.

Перед выгрузкой матриц с наращенной с обеих сторон катодной медью серию отключают от электрической цепи, останавливают циркуляцию электролита. После посадки матриц с катодным осадком в направляющие гнезда

приемного транспортера стрипп-машины производят осмотр катодных осадков и при необходимости удаляют дендриты.

Матрицы автоматически транспортируются к станциям стрипп-машины, где они фиксируются стопорами. Приемный транспортер доставляет матрицы с катодным осадком в промывочную камеру машины, где происходит отмывка катодной меди от остатков электролита и воска с нижних и боковых кромок матриц. Отработанные промывные воды фильтруют и направляют в систему кислых растворов и на корректировку электролита.

После промывки матрицы направляются на узел сдирки, где на первой стадии, путем изгиба матрицы, происходит локальное, а затем на второй стадии с помощью ножей – полное отделение осадков от матрицы (рис. 9.7). На очередных станциях стрипп-машины опрокидывателе и опускающих вилах – катоды формируются в стопы. Между катодными листами устанавливают деревянные брусья, стопы взвешивают на вмонтированных в транспортер стрипп-машины весах и направляют на стадию упаковки, которую производят на прессе и обвязочном устройстве. Пакеты с катодами обвязывают стальной лентой и маркируют.

Стрипп-машина имеет также узел разбраковки, где матрицы, непригодные к дальнейшей эксплуатации, выводят из технологического цикла для ремонта. Годные матрицы по транспортеру поступают на узлы восковки боковых и нижних кромок. С разгрузочного конвейера мостовым краном их транспортируют в электролизные ванны.

Отмывке катодов от электролита уделяется особое внимание. Применяют механизированные стационарные или передвижные душирующие установки, организуют поочередную промывку водой ( $P = 3,5 \cdot 10^4$  Па) и паром ( $P = 4,2 - 7 \cdot 10^5$  Па) с одновременной очисткой поверхности катода щетками из полипропилена. Перспективно использование ультразвука (20 кГц) при отмывке катодов, т.к. в результате кавитации остатки электролита и частички шлама удаляются более полно.

После выгрузки катодов из ванн рафинирования и выпуска большей части электролита анодные остатки промывают в два этапа: сначала их моют прямо в ванне электролитом и очищают щетками от шлама, а потом – водой из катодной промывочной машины. Завершают промывку в душ-камерах, куда анодные остатки доставляют краном со специальными захватами, обеспечивающими выгрузку всех анодных остатков одновременно. При промывке используют горячую воду, подаваемую высоконапорным насосом. Анодные остатки разгружают на площадках, где их складывают в стопки.

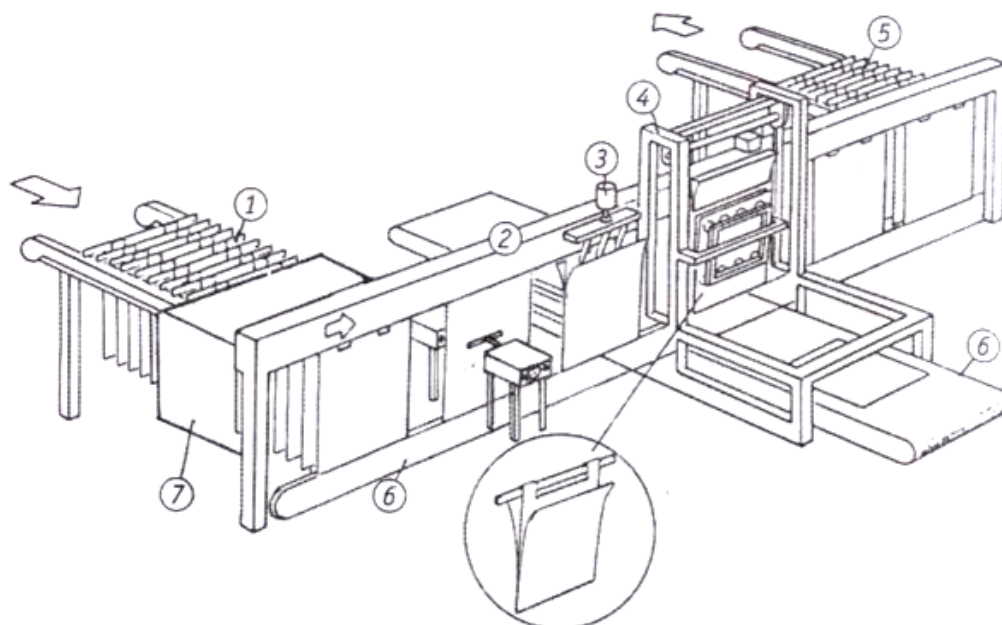


Рис. 9.7. Линия стрипп-машины: 1 – приемный конвейер; 2 – изгибное устройство; 3 – надрывающее устройство; 4 – сдирочное устройство; 5 – разгрузочный конвейер; 6 – подающий конвейер; 7 – мойка

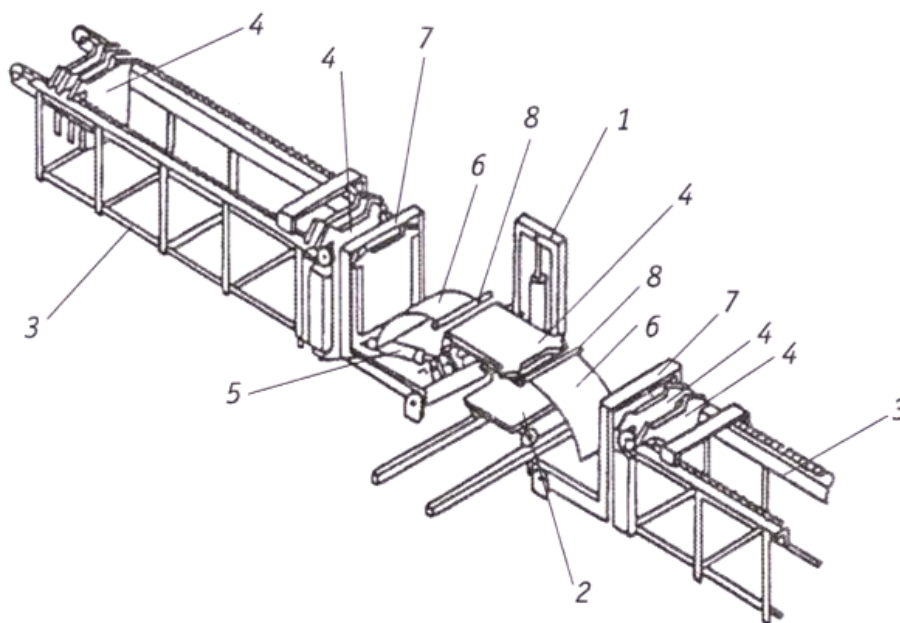


Рис. 9.8. Скрапоукладчик: 1 – подъемник; 2 – тележка; 3 – конвейер; 4 – скрап; 5 – гидроцилиндр; 6 – направляющая; 7 – поворотная рамка; 8 – упор

На современных предприятиях применяют установки, обеспечивающие полную механизацию промывки и упаковки анодных остатков. Они включа-

ют цепной транспортер с зубьями для приема анодных остатков, душ-камеру, механизм для упаковки анодных остатков. Последний состоит из укрепленной между двумя кронштейнами рамы, несущей опорные балки, на которые анодные остатки опираются ушками. При повороте рамы с помощью привода анодные остатки укладываются в чередующемся порядке с ушками, направленными в разные стороны, и прижимаются друг к другу ([рис. 9.8](#)).

Для освобождения ванн от шлама применяют два способа: выпуск шлама через специальные отверстия, расположенные в дне ванны, и отсос шлама через борт ванны с помощью вакуума. Вакуумная выгрузка шлама более предпочтительна, поскольку отверстие в дне электролизера осложняет герметизацию ванны и приводит к утечке электролита. Чтобы не перегружать шламовые трубопроводы и отстойники большими объемами пульпы, проводят вакуумную выгрузку в два этапа: верхний слой чистого электролита осторожно откачивают в соседние ванны или циркуляционный трубопровод, после чего богатый шламом электролит взмучивают и с помощью вакуумной откачки отправляют на разделение или в цех переработки шлама. Перед загрузкой ванны новой порцией анодов, катодов и электролита ванну моют водой.

Операции контроля при электролитическом рафинировании представляют собой взвешивание анодов и катодов, анодных остатков, реагентов, замер объемов выводимого из системы электролита и вводимых растворов и серной кислоты, определение уровня электролита в баковой аппаратуре и т.д. Наиболее важен контроль состава и температуры электролита, его скорости циркуляции и обнаружение коротких замыканий между анодами и катодами.

Регулярный контроль за состоянием электродов чрезвычайно важен, поскольку нарушения электроцепи в электролизере, проявляющиеся в виде коротких замыканий между анодами и катодами или загрязнений контактов, вызывают нарушение нормального подвода тока к электродам и снижают выход по току.

Своевременное обнаружение и устранение коротких замыканий и нарушений контактов – ответственные и трудоемкие операции. Для обнаружения мест коротких замыканий широкое распространение получили гауссметры – простые ручные приборы, фиксирующие наличие сильного магнитного поля, а также термоиндикаторная краска, нанесенная на поверхность катодной штанги; она изменяет цвет при нагреве последней выше 343 К с ярко-красного до темно-вишневого. Продолжительность восстановления цвета покрытия не превышает 15 мин.

Совершенствование системы контроля за работой ванн ведется в направлении использования систем обнаружения коротких замыканий, систем непрерывного контроля напряжения на ваннах с обработкой данных на ЭВМ и возможностью анализа долговременных статистических данных.

## 9. РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ

### 9.2. Электролитическое рафинирование меди

Таблица 9.7

Государственный стандарт на медь по ГОСТ 859-2001

Марка меди	Меди не менее, %	Примесей не более, %										Всего примесей не более, %
		Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	O	Zn	
M00	99,99	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	–	0,001	0,01
M0	99,95	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004	0,02	0,004	0,05
M0б	99,97	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004	–	0,003	0,03
M1	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,005	0,05	0,005	0,1
M1p	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,005	0,01	0,005	0,1
M2	99,70	0,002	0,005	0,01	0,05	0,2	0,01	0,05	0,01	0,07	–	0,3
M2p	99,7	0,002	0,005	0,01	0,05	0,2	0,01	0,05	0,01	0,01	–	0,3
M3	99,5	0,003	0,050	0,5	0,05	0,2	0,05	0,05	0,01	0,08	–	0,5
M3p	99,5	0,003	0,05	0,5	0,05	0,2	0,03	0,05	0,01	0,01	–	0,5
M4	99,0	0,005	0,2	0,2	0,1	–	0,3	–	0,02	0,15	–	1,0





В последние годы все большее внимание уделяют не устранению, а предупреждению коротких замыканий. С целью периодической настройки электродов, обеспечивающей равномерное распределение тока между всеми электродами в ванне, разработан прибор «Электрод-12», успешно прошедший длительные испытания в промышленных условиях. Одновременно на 12 электродах прибор позволяет регистрировать диаграмму тока и на основании ее проводить настройку ванны, предупреждая короткие замыкания.

Государственный стандарт на медь приведен в [табл. 9.7](#).

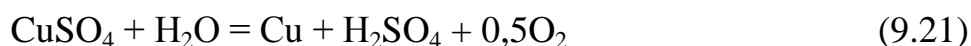
#### 9.2.4. Переработка электролита

Выводимый из циркуляции электролит содержит медь, серную кислоту и металлы-спутники. Задача его переработки заключается в использовании всего ценного, что в нем содержится. Процесс начинается с извлечения избыточной меди. В зависимости от того, в каком виде необходимо и целесообразно выделить медь (в виде металлической или в виде медного купороса), применяют разные методы ее извлечения.

В первом случае электролит поступает в ванны с нерастворимыми свинцовыми анодами, где из электролита на катодах основная масса меди выделяется в виде товарного металла. При электролизе в регенерационных ваннах на катодах происходит обычный процесс осаждения меди из раствора ( $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$ ), а на анодах из свинца – разряд молекул воды с выделением свободного кислорода:



Таким образом, в регенерационной ванне в результате электрохимического процесса, описываемого суммарной реакцией:



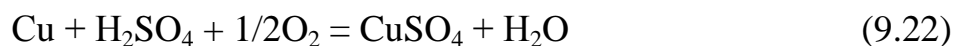
электролит обедняется медью и обогащается серной кислотой.

После выделения большей части меди отработанный электролит направляют в следующую серию ванн с нерастворимыми анодами, в которых из электролита выделяется максимально полно вся оставшаяся медь. При малой концентрации меди в растворе в этих ваннах вместе с ней на катоде выделяются мышьяк, сурьма и другие примеси. Осадок на катоде при этом получается рыхлый, порошкообразный, и его направляют на специальную переработку. В процессе электролиза с нерастворимыми анодами в электролите регенерируется серная кислота, и, если примеси из него выделены с достаточной полнотой, он может быть возвращен в процесс основного электролиза для корректировки состава рабочего электролита. Это возможно, в частности

тогда, когда анодная медь не содержит никеля или содержит его в очень малом количестве.

Напряжение на ванне при этом – 2,0–2,5 В, расход электроэнергии – 3 200 кВтч на 1 т меди. После обезмеживания электролит возвращают на электролиз, а медные катоды переплавляют.

В том случае, когда целесообразнее получать медь в виде товарного медного купороса, переработку электролита начинают с нейтрализации серной кислоты. Кислоту нейтрализуют металлической медью:



В качестве окислителя используют кислород воздуха. Процесс, осуществляемый в пачуках при повышенной температуре ( $> 80^\circ\text{C}$ ), завершается за 10–12 ч. После нейтрализации раствор упаривают, для повышения концентрации солей и из него кристаллизуют медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

При быстрой кристаллизации купорос выделяется в виде мелких кристаллов, и его отделяют от маточника методом центрифугирования. За одну операцию упаривания выделить весь медный купорос не удастся, и потому эту операцию обычно повторяют дважды. Остатки меди и вместе с ней мышьяк и сурьму извлекают из раствора методом электролиза с нерастворимыми анодами. Однако следует иметь в виду, что при электролизе растворов, содержащих менее 10–12 г/л Cu, может начать выделяться очень ядовитый газ – мышьяковистый водород. После удаления меди в растворе остается никель. Для его выделения в виде никелевого купороса  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  раствор снова упаривают. Отделение никелевого купороса также осуществляют центрифугированием. Медный и никелевый купорос является товарной продукцией.

Основным продуктом электролиза являются катоды, применение которых ограничено. Поэтому катоды переплавляют с получением слитков бескислородной меди (вайербарсов) или медных прутков (катанки) диаметром 8–16 мм.

### 9.2.5. Переработка электролитного шлама

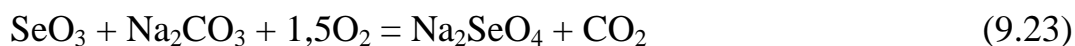
Медьэлектролитные шламы концентрируют в себе практически полностью золото и серебро, содержащиеся в перерабатываемом сырье (конcentратах и флюсах), а также значительную часть дефицитных редких элементов – селена и теллура.

Состав шламов, получающихся при электролитическом рафинировании меди, в зависимости от перерабатываемого сырья колеблется в очень широких пределах. Содержание в шламах основных компонентов следующее, %: 10–75 Cu; 0,05–4 Au; 5–55 Ag; 2–13 Se; 0,3–15 Te; 0,5–12 Pb; 0,2–30 Sb; 0,1–5 As.

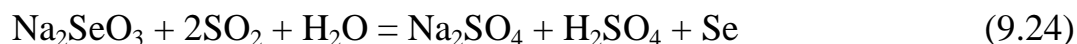
Технологические схемы переработки медеэлектролитных шламов с целью наиболее полного извлечения всех ценных составляющих очень разнообразны и сложны.

Переработку шлама обычно начинают с обезмеживания. Первоначально от шлама отделяют крупную фракцию меди путем грохочения. Затем оставшуюся медь растворяют в серной кислоте по реакции (9.22) при температуре 80 °С и продувании воздуха в качестве окислителя. Обезмеживание может проводиться в аппаратах с воздушным и механическим перемешиванием. По окончании процесса пульпу направляют на фильтрацию. Следующей операцией является извлечение селена и теллура.

Извлечение селена в раствор при переработке шлама основано на образовании растворимого в воде селената натрия. С этой целью к шламу добавляют соду в растворе, что обеспечивает хороший ее контакт со шламом. Пульпу помещают на противни и прокаливают в муфельных печах при 600–659 °С для образования водно-растворимого селената натрия по реакции



Образовавшийся при прокалке спек выщелачивают горячей водой, полученные растворы упаривают. Селенат натрия далее восстанавливают до селенита соляной кислотой, а из раствора осаждают селен сернистым ангидридом по реакции



Кек после выщелачивания селена обрабатывают серной кислотой для растворения теллура. Полученный раствор теллуровой кислоты  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  подвергают такой же обработке, как и раствор селената натрия, и получают черновой теллур.

Теллур из шламов (после удаления из них селена) извлекают щелочным выщелачиванием или переводом его в содовый шлак при плавке шлама на золотосеребряный сплав.

Плавку шлама на золотосеребряный сплав проводят в сильно окислительной атмосфере. Для полного окисления и перевода неблагородных примесей в первичный силикатный шлак в шихту добавляют окислитель – селитру  $\text{NaNO}_2$ . Силикатный шлак в качестве оборотного материала направляют в анодные печи. Затем с целью извлечения теллура из сплава на поверхности последнего наводят содовый шлак. Очищенный от примесей золотосеребряный сплав (сплав Доре) направляют на аффинаж – процесс разделения и рафинирования золота и серебра.

### 9.3. Электролитическое рафинирование никеля

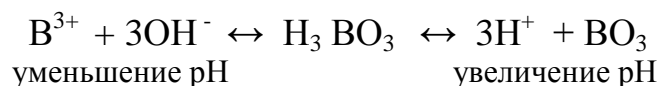
Черновой никель, получаемый при переработке сульфидных медно-никелевых руд, содержит примеси, очистка от которых производится методом электролитического рафинирования. Цель рафинирования черного никеля сводится к получению чистого катодного никеля не ниже марок Н0 и Н1 и к попутному извлечению присутствующих в анодном металле ценных спутников – кобальта, платиноидов, золота, серебра, меди, селена и теллура. В электролитном никеле марок Н0 и Н1 должно содержаться Ni + Co, соответственно, не менее 99,99 и 99,93 %. В никеле марки Н0 регламентируется содержание 17 примесных элементов, включая кобальт. Рафинирование никеля почти везде проводят методом электролиза. Кроме электролитического, возможно карбонильное рафинирование. Электролизу обычно подвергают аноды следующего состава, %: 89–92 Ni; 4–5 Cu; 1,5–3,5 Fe; 0,1–0,3 Co и до 2 S.

#### 9.3.1. Теоретические основы электролиза никеля

Электролитическое рафинирование никеля – очень сложный электрохимический процесс. Никель является электроотрицательным металлом (-0,25), и поэтому катионы таких примесей, как кобальт, железо, цинк, медь, а также ионы водорода могут совместно с ним или раньше разряжаться на катоде. Для предотвращения возможного загрязнения катодного никеля примесями и получения эффективных показателей электролиза необходимо:

- тщательно очищать электролит от примесей;
- применять оптимальные составы электролита и электрический режим электролиза;
- разделять прианодное и прикатодное пространство фильтрующей химически и механически стойкой диафрагмой;
- обеспечивать оптимальную циркуляцию электролита.

Для электролиза никелевых анодов применяют сульфат–хлоридные электролиты, содержащие лишь небольшое количество свободных катионов водорода. Основными компонентами электролита являются сульфаты никеля и натрия и хлорид никеля. Для автоматического регулирования рН электролита в пределах 2,5–5 вводят борную кислоту, которая в зависимости от изменений кислотности электролита, выполняя роль буферной добавки, будет диссоциировать по-разному:



Применяемые в настоящее время никелевые электролиты содержат, г/л: 70–110 Ni<sup>2+</sup>; 20–25 Na<sup>+</sup>; 40–80 Cl<sup>-</sup>; 110–160 и 4–6 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Электролиз никелевых анодов ведут в электролизных ваннах ящичного типа. Аноды и катодные основы, полученные электролитическим наращиванием никеля на титановых матрицах, завешивают в ванны поочередно.

Основная особенность электролиза никелевого анода состоит в том, что на катоде вместе с ионами никеля могут восстанавливаться ионы других элементов, имеющих потенциал, более электроположительный, чем у Ni(II).

Чтобы обеспечить осаждение на катоде никеля, катодное пространство в электролитной ванне отделяют от анодного диафрагменной ячейкой. Ее изготавливают из брезента либо другой кислотоупорной проницаемой ткани, натянутой на каркас. Катодную основу помещают в диафрагменной ячейке (рис. 9.9). Электролит, поступающий внутрь катодной ячейки, называют католитом, а вытекающий из нее через диафрагму, – анолитом.

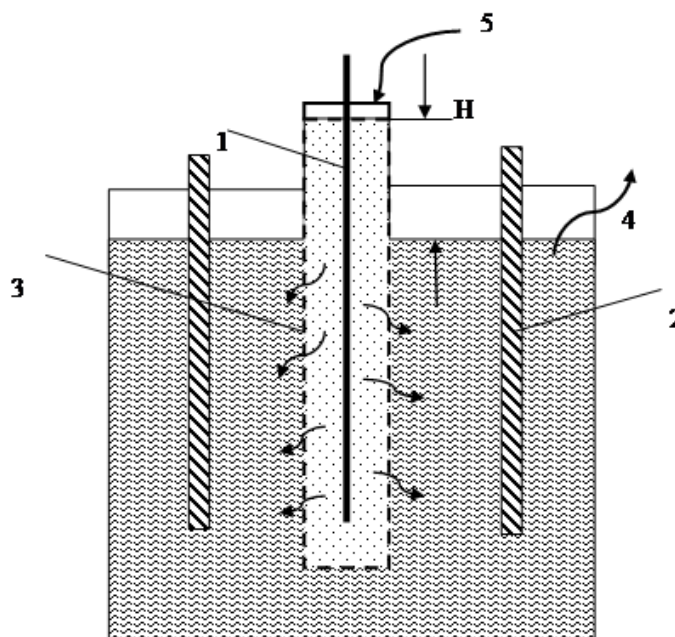


Рис. 9.9. Схема электролитического рафинирования никеля:  
1 – катод; 2 – анод; 3 – катодная диафрагма; 4 – анолит; 5 – католит

Анолит содержит никель и примеси, поскольку они растворяются вместе с никелем. Его направляют на очистку от примесей железа, кобальта, меди и цинка по отдельной технологии. Очищенный раствор – католит – непрерывно поступает со скоростью 20–30 л/ч на катодную ячейку.

Подачу католита регулируют таким образом, чтобы его уровень в катодной диафрагме превышал уровень электролита в ванне на 30–40 мм. В результате этого обедненный никелем католит под действием давления гидростатического столба жидкости (электролита) проходит через поры диафрагмы и, как бы отталкивая анолит от диафрагмы, не дает примесям проникать в катодную ячейку. На аноде электрический ток расходуется на растворение не только никеля, но и других металлов. Этот электрохимический процесс в общем виде описывается следующим уравнением:  $Me = Me^{2+} + 2e$ , где Me – Ni, Fe, Co, Cu, Zn и др.

Такое же количество электричества (электронов) должно быть израсходовано и на катоде, но только на один процесс – разрядку катионов никеля. В

итоге количество осажденного на катоде никеля всегда превышает его поступление с анода. Возникает дефицит никеля в прикатодном пространстве, который усиливается его потерями во время очистки анолита.

Анодный процесс сводится к электрохимическому растворению никеля, кобальта, железа и меди. Благородные металлы и нерастворимые в электролите химические соединения осыпаются в шлам.

Единственно допустимый катодный процесс – восстановление катионов никеля до металла:



Все остальные катодные реакции ведут либо к загрязнению катодного никеля, либо снижают выход по току.

Электролиз никеля проводят в ваннах ящичного типа, в которые устанавливают от 32 до 44 диафрагм с катодами; число анодов на один больше.

Технико-экономические показатели электролитического рафинирования никеля следующие:

плотность тока – 240–350 А/м<sup>2</sup>;

температура электролита – 55–75°С;

напряжение на ванне – 2,6–3,0 В;

выход по току – 95–97 %;

расход электроэнергии – 2 400–3 300 кВт·ч/1 т.

Государственный стандарт на катодный никель приведен в [табл. 9.8](#).

Таблица 9.8

Химический состав никеля по ГОСТ 849–97

Элементы	Марка металла					
	Н0	Н1у	Н1	Н2	Н3	Н4
Ni + Co, % не менее	99,99	99,93	99,93	98,8	98,6	97,6
В том числе Co, % не более	0,005	0,10	0,10	0,15	0,7	0,7
Примесей, % не более:						
С	0,005	0,01	0,01	0,02	0,1	0,15
Mg	0,001	0,001	0,001	–	–	–
Al	0,001	–	–	–	–	–
Si	0,001	0,002	0,002	0,002	–	–
P	0,001	0,001	0,001	–	–	–
S	0,001	0,001	0,001	0,003	0,03	0,04
Mn	0,001	–	–	–	–	–
Fe	0,002	0,01	0,01	0,04	–	–
Cu	0,001	0,015	0,02	0,04	0,6	1,0
Zn	0,0005	0,0008	0,001	0,005	–	–
As	0,0005	0,001	0,001	–	–	–
Cd	0,0003	0,0005	0,001	–	–	–
Sn	0,0003	0,0005	0,001	–	–	–
Sb	0,0003	0,0005	0,001	–	–	–
Pb	0,0003	0,0005	0,001	–	–	–
Bi	0,0003	0,0005	0,001	–	–	–

## 9.3.2. Очистка никелевого электролита от примесей

Очистка анолита сводится к осуществлению трех основных операций – очистки от железа, меди и кобальта. При очистке никелевых растворов стремятся не загрязнять их посторонними примесями реагентов. В связи с этим в качестве реагентов обычно используют никельсодержащие материалы. Это позволяет одновременно частично обогатить католит никелем.

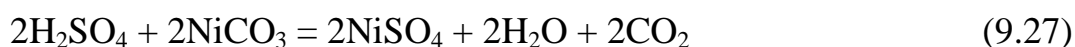
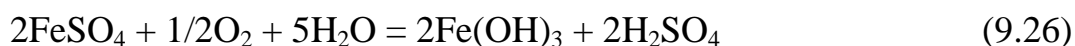
Полностью дефицит никеля в электролите устраняют за счет выщелачивания никельсодержащих материалов, например богатых никелевых концентратов.

Возможны и применяются на практике три различные технологические схемы очистки никелевого анолита:

- 1) последовательная очистка от железа, меди и кобальта;
- 2) очистка от меди с последующей совместной очисткой от железа и кобальта;
- 3) очистка от железа с последующей совместной очисткой от меди и кобальта.

*Первая схема* очистки имеет свои особенности. Железо в анолите содержится в основном в форме двухвалентного сульфата. Для очистки железо необходимо перевести в трехвалентное состояние с последующим гидролитическим осаждением  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Окислителем служит кислород воздуха.

Процесс очистки электролита от железа проводят при  $\text{pH} = 3,4\text{--}3,8$  и температуре  $65\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$  обычно в батарее последовательно соединенных пачуков – чанов с воздушным перемешиванием. В головной пачук непрерывно подают грязный электролит (анолит) и пульпу карбоната никеля, который необходим для нейтрализации образующейся при гидролизе серной кислоты и поддержания необходимого  $\text{pH}$  раствора. Химизм очистки от железа описывается уравнениями:



Первичные железистые кеки содержат до 8 % никеля. После отделения кеков от раствора на свечевых или рукавных фильтрах их репульпируют с целью извлечения никеля и далее плавят вместе с рудным сырьем в рудно-термических печах.

Фильтрат после очистки от железа, содержащий 70–75 г/л Ni, 350–450 мг/л Co, 600–700 мг/л Cu и до 10 мг/л Fe, направляют на обезмеживание.

Обезмеживание проводят при  $\text{pH} = 3,5$ , которое строго контролируют. При  $\text{pH} < 3$  заметно растворяется никель и возможно обратное растворение меди за счет растворенного кислорода. При  $\text{pH} > 4$  ухудшается очистка и особенно процесс фильтрации из-за образования основных солей меди.

Обезмеживают электролит цементацией меди активным никелевым порошком. Никелевый порошок должен обладать высокой активностью (не ни-

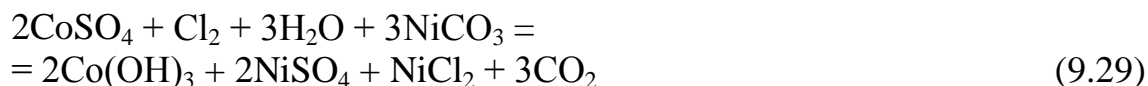
же 50 %) и развитой поверхностью. Это достигается путем восстановления закиси никеля водородом или водяным газом при температуре 500–550 °С в муфельных печах. При воздействии никеля на раствор медь выпадает в осадок по реакции:



Очистку от меди необходимо проводить при отсутствии кислорода, т.к. в противном случае возможно ее обратное окисление и растворение. На практике обезмеживание ведут в механических мешалках или в специальных аппаратах – [цементаторах](#).

Выделившуюся из раствора цементную медь (70–80 % Cu и 10–15 % Ni) периодически выпускают из цементатора и направляют в медное производство. В растворе после обезмеживания остается < 4 мг/л меди.

Очистку от кобальта проводят способом, аналогичным очистке от железа, но используют в качестве окислителя газообразный хлор. Перед очисткой в анолит вводят карбонат никеля для получения рН раствора в пределах 5,2–5,4. Данный процесс можно выразить следующей суммарной реакцией:



Процесс проводят в герметизированных пачуках. Первичный кобальтовый кек содержит около 10 % Co и примерно столько же никеля. После двукратной репульпации кека никель переводят в основном в раствор. В результате получают кобальтовый концентрат, содержащий кобальт и никель в соотношении не ниже (18–15) : 1.

Кобальтовый концентрат является сырьем для производства кобальта.

Очищенный от примесей электролит (катодит) содержит, %: < 0,0003 Fe; < 0,008 Cu и 0,008–0,012 Co. В случае необходимости катодит дополнительно очищают от свинца, цинка, органических и некоторых других примесей.

На отечественных заводах широко применяется *вторая схема*, предусматривающая коллективную очистку никелевого анолита от железа и кобальта гидролитическим методом, который основан на способности катионов металлов в растворе взаимодействовать с водой с образованием труднорастворимых гидроксидов.

В общем виде реакцию гидролиза катиона какого-либо металла описывают уравнением



где Me – катион металла; *n* – заряд катиона.

Направление протекания данной реакции зависит от рН раствора. Равновесие реакции гидролиза для каждого металла наступает при определен-



ном рН раствора, называемом рН гидратообразования ( $pH_r$ ). Значения  $pH_r$  для некоторых металлов представлены в [табл. 9.9](#).

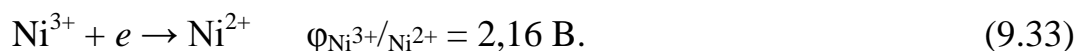
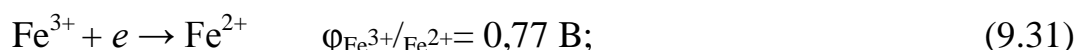
Таблица 9.9

Значения рН гидратообразования в стандартных условиях

$Me^{n+}$	$Co^{3+}$	$Sb^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Ni^{3+}$	$Al^{3+}$	$Bi^{3+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Co^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Ni^{2+}$
$pH_r$	1,0	1,2	1,6	2,7	3,1	3,9	4,5	5,9	6,4	6,7	7,1

В стандартных условиях рН гидратообразования для двухвалентных катионов кобальта и железа близки по значению к рН гидратообразования для двухвалентного катиона никеля и отделить кобальт и железо, присутствующие в анолите в двухвалентной форме, от никеля практически невозможно ([табл. 9.6](#)). Катионы трехвалентного железа и кобальта имеют рН гидратообразования значительно ниже, чем катион двухвалентного никеля. Поэтому для выделения железа и кобальта из никелевого анолита в виде труднорастворимых гидроксидов необходимо окисление примесей.

Окислительно-восстановительные потенциалы  $\varphi_{Me^{n+}/Me^0}$  железа, кобальта и никеля значительно отличаются:



Это отличие позволяет, используя окислители с различной величиной окислительно-восстановительного потенциала, селективно окислять железо, кобальт и никель.

Для окисления ионов двухвалентного железа в кислой среде пригодны следующие окислители: кислород, воздух, хлор, гипохлорит натрия, озон. На практике в качестве окислителя железа используют воздух. Известно, что окисление катионов двухвалентного железа воздухом протекает быстрее в присутствии ионов меди. Для окисления  $Co^{2+}$  до  $Co^{3+}$  используют газообразный хлор и гипохлорит натрия. Гипохлорит интенсивно окисляет кобальт при  $pH = 3-4$ .

При осуществлении реакции гидролиза в нестандартных условиях (при активности ионов металла не равной 1 моль/л) рН гидратообразования зависит от концентрации катиона в растворе:

$$pH_r = A - \frac{1}{n} \lg C_{Me^{n+}},$$

где  $C_{Me^{n+}}$  – концентрация катиона в растворе, моль/л;  $A$  – постоянная для данного катиона, температуры и раствора, определяемая по выражению:

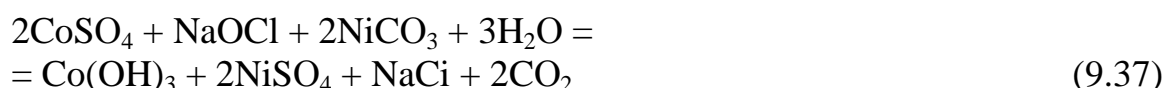
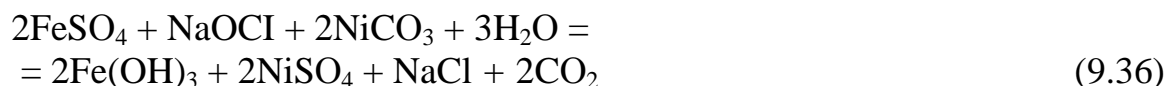
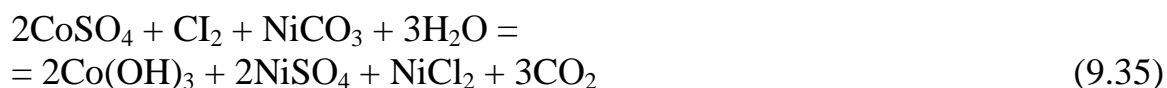
$$A = \frac{1}{n} \lg L - \lg K_w - \frac{1}{n} \lg \gamma_{Me^{n+}},$$

здесь  $L$  – произведение растворимости гидроксида;  $K_w$  – ионное произведение воды;  $\gamma_{Me^{n+}}$  – коэффициент активности катиона  $Me$ .

Из уравнений следует, что при повышении рН раствора равновесная концентрация гидролизующего металла снижается. Лучшие результаты по очистке анолита от железа получаются при нейтрализации раствора до рН = 4,0–4,5, а глубокое осаждение кобальта происходит при рН = 3,5–3,6.

Для нейтрализации раствора до определенного рН при очистке никелевого анолита используют карбонат или гидроксид никеля.

При совместной очистке анолита от железа и кобальта в качестве окислителя используют хлор или гипохлорит натрия. Эти реагенты хорошо окисляют железо и кобальт. В присутствии карбоната никеля протекают следующие реакции:



При гидролитическом выделении железа и кобальта выпадают в осадок не только гидроксиды, но и основные соли. Чистые гидроксиды осаждаются только из очень разбавленных растворов.

На качественные показатели очистки анолита от железа и кобальта и фильтруемость железо-кобальтовых кеков наибольшее влияние оказывают температура раствора, расход окислителя, рН раствора, интенсивность перемешивания пульпы.

Рафинировочные процессы в металлургии меди и никеля позволяют получать чистые металлы, необходимые в промышленном производстве.

## 10. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Гидрометаллургия – извлечение элементов из полиметаллического сырья с помощью жидкофазных растворителей и последующее выделение их из растворов в форме металлов или моноосадков.

К достоинствам гидрометаллургии относят:

- 1) избирательное извлечение металлов из забалансового (труднообогащаемого, с невысоким их содержанием, труднодоступного) сырья;
- 2) комплексную переработку сырья с высокой степенью извлечения элементов (в том числе серы и железа) в качественные продукты – как основу безотходной, экологически выдержанной технологии;
- 3) более компактное производство, проще механизуемое и автоматизируемое, менее трудоемкое и опасное для здоровья трудящихся (нет пылеобразования, обработки большого объема расплавов, токсичных газов).

Основными стадиями гидрометаллургической технологии являются (рис. 10.1):

1. Подготовка сырья. Эта операция способствует более быстрому, полному, селективному выщелачиванию ценного компонента. Известны механические способы (дробление, измельчение) и физико-химические, связанные с изменением фазового состава сырья, (прокалка, обжиг, спекание, гидротермальное активирование и т.д.).

2. Выщелачивание, т.е. перевод металла в водную фазу с последующим отделением нерастворимого остатка методами отстаивания, фильтрации, центрифугирования и промывкой остатка.

3. Подготовка раствора – очистка от посторонних примесей физико-химическими методами:

- осаждение в форме труднорастворимых соединений;
- цементация;
- сорбционное разделение;
- экстракционное разделение.
- концентрирование раствора приемами упаривания, сорбции и экстракции с последующим получением при десорбции и реэкстракции водной фазы.

4. Выделение из раствора ценного элемента в форме металла (электролиз, автоклавное осаждение газом) или соединения (кристаллизация, химическое осаждение, дистилляция).

Гидрометаллургические процессы применяют преимущественно к рудам, в которых преобладают окисленные медные минералы, а в пустой породе отсутствуют минералы, которые реагируют с растворителем, значительно увеличивая его расход. Серебро и золото в раствор не переходят, это является недостатком гидрометаллургических схем переработки медных руд.

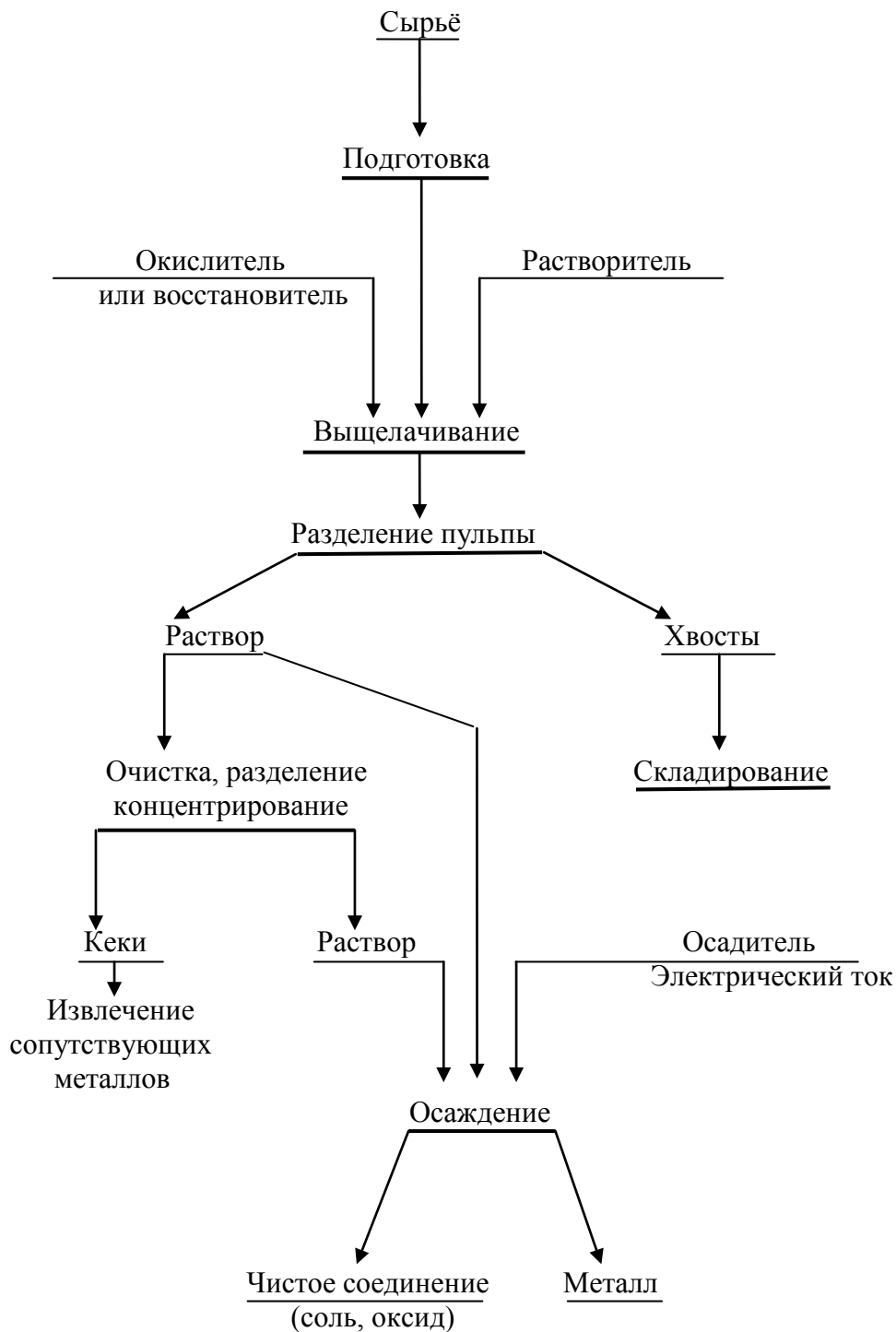


Рис. 10.1. Принципиальная схема переработки сырья по гидрометаллургической технологии

В России лишь небольшое количество меди извлекают гидрометаллургическими методами при выщелачивании отвалов вскрышных пород и забалансовых руд.

Доля рафинированной меди, произведенной по технологии SX-EW («Экстракция растворителем – электроэкстракция»), в общем объеме произведенной в мире рафинированной меди постоянно растет и в настоящее время составляет уже более 13 %. Между тем основным способом производства рафинированной меди все же по-прежнему остается получение медных катодов методом электролиза.

Гидрометаллургические методы при получении никеля получили значительно большее распространение, чем в металлургии меди. В настоящее время их применяют для переработки окисленных никелевых руд, никелевых сульфидных концентратов, пирротиновых концентратов, сульфидных полупродуктов (штейнов, файнштейнов и др.) с использованием серноокислых, аммиачных и солянокислых растворов.

### 10.1. Гидрометаллургические схемы переработки медного и никелевого сырья

Гидрометаллургические процессы сводятся к растворению (выщелачиванию) металла из руд и концентратов, производственных полупродуктов и различных отходов с последующим выделением из полученных растворов металла или его химического соединения. Часто проводят операции очистки раствора от примесей и концентрированию бедных растворов.

Выщелачивание является основной и важнейшей операцией любой гидрометаллургической технологии. Два простейших приема выщелачивания, не требующих для своего осуществления аппаратуры – кучное и подземное выщелачивание. Все остальные способы выщелачивания требуют специальной аппаратуры, предназначенной для обеспечения хорошего контакта как между твердым материалом и раствором, так иногда и с газовой фазой (окислителем или восстановителем).

Для выщелачивания рудного сырья в цветной металлургии применяют перколяторы, чаны с механическим перемешиванием, чаны с воздушным перемешиванием и автоклавы. В гидрометаллургии никеля для осуществления процессов выщелачивания, требующих высоких температур и участия в процессе газовой фазы, наибольшее применение имеют автоклавы и другие аппараты с интенсивным массообменом.

Наиболее распространенный и дешевый реагент для выщелачивания медных руд – растворы серной кислоты. Применение этого растворителя ограничено повышенным содержанием в руде основных породообразующих минералов (известняк, кальцит, доломит), т.к. при этом повышается расход серной кислоты. Кроме того, образующийся гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) малорастворим и блокирует минералы меди от контакта с раствором.

Сульфат трехвалентного железа – хороший растворитель для сульфидных минералов меди:



Для предупреждения гидролиза ионов  $\text{Fe}^{3+}$  раствор должен быть подкислен серной кислотой. Регенерируют этот растворитель путем окисления сульфата двухвалентного железа продувкой воздухом, иногда в присутствии определенных видов бактерий (бактериальное выщелачивание).

Для выщелачивания окисленных и сульфидных никелевых руд и концентратов и различных промпродуктов можно применять различные растворители. Однако многие сильные растворители (например, азотная и соляная кислоты) не создают должной селективности растворения, что увеличивает расход кислоты и делает эти методы неэкономичными. В промышленных условиях в металлургии никеля наиболее часто применяют более дешевые и доступные растворители – растворы серной кислоты и аммиака.

### 10.1.1. Переработка медного сырья

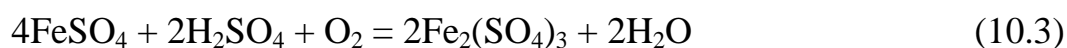
Для выщелачивания медных руд используют несколько методов: выщелачивание в кучах, [подземное выщелачивание](#), выщелачивание перколяцией, агитационное выщелачивание, автоклавное выщелачивание.

**Выщелачивание в кучах.** Для этого руду укладывают на водонепроницаемое основание с уклоном. Кучу сверху орошают раствором, который протекает через рудное тело и растворяет соединения меди. Вытекающий раствор собирают в прудках и отправляют на извлечение меди. После обезмеживания раствор возвращают на орошение.

**Подземное выщелачивание** – естественный процесс на всех шахтах медных месторождений. Оно может быть организовано искусственно путем подачи растворов к рудному телу через скважины. Растворы подземного выщелачивания собирают в нижних выработках и откачивают на извлечение меди.

Кучное и подземное выщелачивание применяют для извлечения меди из забалансового сырья ([табл. 10.1](#)). Реализация технологии осложняется одновременной обработкой огромных масс сырья, большими объемами бедных растворов, удаленностью от промышленных зон и проблемами энергообеспечения, обеспечения рабочей силой, а также влиянием метеорологических факторов (дожди, засуха, паводки).

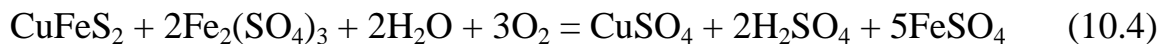
Основным растворителем сульфидов является разбавленный кислый раствор  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , образующийся при воздействии кислорода воздуха и воды на пирит:



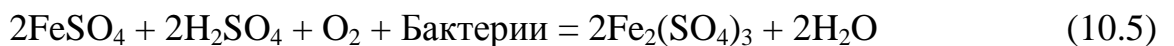
Показатели обработки забалансового сырья методами кучного и подземного выщелачивания

Показатель	Кучное выщелачивание	Подземное выщелачивание
Содержание извлекаемого металла в руде, %	1,0–2,5	0,5–1,0
Состав растворителя, %	1,0–3,0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,6 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , микроорганизмы
Продолжительность контакта, сут	2–4	160–200
Содержание металла в конечном растворе, г/дм <sup>3</sup>	1,0–4,0	0,8–1,5
Извлечение в раствор, %	70–80	60–70

В дальнейшем образовавшийся сульфат трехвалентного железа воздействует на сульфидные минералы и растворяет их, например:



Для интенсификации процесса выщелачивания растворами Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> широко используют определенные виды природных бактерий. В самом процессе выщелачивания микроорганизмы не участвуют и действуют как катализаторы, ускоряющие образование растворителя:



При наличии бактерий Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> образуется примерно в 100 раз больше, чем в их отсутствие.

Принципиальное отличие кучного и подземного выщелачивания состоит в типе перерабатываемого сырья и способе его подготовки. Приемы орошения, сбора раствора и его обработки во многом сопоставимы.

Основные капитальные затраты при организации выщелачивания отвалов и куч связаны с сооружением системы гидроизоляции основания; для подземного выщелачивания основные затраты (до 45–60 %) связаны с работами по дроблению массива руды. В структуре эксплуатационных затрат основная доля принадлежит расходам на растворитель, электроэнергию и заработную плату.

Организация подземного и кучного выщелачивания забалансового сырья непосредственно затрагивает условия землепользования и охраны окружающей среды.

**Выщелачивание перколяцией** путем просачивания раствора через слой руды, помещенной в чан. Емкость чана – 8–12 тыс. т. Продолжительность обработки руды составляет 8–13 сут, в том числе выщелачивание – 2–6 сут; остальное время идет на вспомогательные операции (загрузку, промывку и выгрузку хвостов, подготовку чана). При перколяционном выщелачивании

снижается расход растворителя, отпадает необходимость фильтрации пульпы, получаются более богатые растворы, что позволяет использовать эффективные методы для извлечения металлов, однако требуется тщательная промывка хвостов (5–7 циклов), поскольку они направляются в отвал.

**Агитационное выщелачивание** заключается в обработке измельченного сырья (концентрат, руда, огарок и т.д.) растворителем в аппаратах, обеспечивающих интенсивный массообмен пульпы. Перемешивание осуществляют с помощью [мешалок с механическим приводом](#) (аппараты емкостью 10–70 м<sup>3</sup>), сжатого воздуха ([пачуки](#) емкостью до 250–300 м<sup>3</sup>), совместным воздействием мешалок и воздуха или во вращающемся барабане – выщелачивателе. Обязательным условием перемешивания является создание однородной по плотности пульпы, исключая застойные зоны.

Агитационное выщелачивание осуществляют в крупнотоннажном производстве и непрерывном режиме, для чего используют несколько последовательно установленных реакторов.

Методы перколяции и агитации пригодны для переработки богатых медных руд.

**Автоклавное выщелачивание.** Этот метод перспективен для обработки трудноскрываемых сульфидных медных концентратов, в частности халькопиритных. Процесс протекает в герметичных сосудах в жестких условиях: температура до 160 °С, давление воздуха до 1,5 МПа.

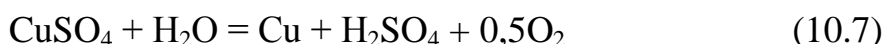
Медь из растворов выделяют цементацией и электроэкстракцией.

В основе цементации лежит вытеснение меди из растворов более электроотрицательным металлом (Fe, Zn, Ni):



Наиболее дешевый осадитель меди – железо или материалы на его основе – лом, стружка, обрезь и т.п. Продуктом осаждения является цементная медь (65–75 % Cu, остальное железо), которую отправляют на конвертирование. Отработанные растворы возвращают на выщелачивание. На 1 т расходуется 1,2–2,0 т железа.

Электроэкстракция протекает в ваннах с нерастворимыми анодами по реакции



Катодную медь переплавляют, электролит возвращают на выщелачивание.

На нескольких заводах США и Африки применяют экстракционное выделение меди из бедных растворов органическими растворителями. Этот способ предусматривает на стадии реэкстракции органической фазы получение медного раствора, содержащего до 90 г/л меди. Такой раствор может быть переработан электролизом с нерастворимыми анодами (реакция [\(10.3\)](#)) или автоклавным осаждением медного порошка товарных марок.



В связи с тем, что растворы после выщелачивания содержат небольшое количество меди ( $0,5\text{--}2,0\text{ г/дм}^3$ ), возникает необходимость переработки больших объемов растворов. С целью повышения концентрации меди используют процессы экстракции меди органическими растворителями – экстрагентами и сорбцию твердыми ионообменниками – сорбентами. Соответственно, после рекстракции и десорбции получают богатые растворы, в которых содержание меди возрастает в 50–100 раз. Такие растворы удобны для извлечения меди электроэкстракцией.

### 10.1.2. Переработка никелевого сырья

Гидрометаллургическая переработка *окисленных никелевых руд* успешно используется на двух кубинских заводах «Никаро» и «Моа-Бей» и заводе «Серед» (Чехия). На заводах «Никаро» и «Серед» применяют аммиачное выщелачивание. На заводе «Никаро» перерабатывают руду, содержащую, %: 1,2–1,4 Ni; до 0,1 Co; 35–40 Fe; 7–10 MgO; до 15 SiO<sub>2</sub>; 20–30 влаги. Подготовка руды к выщелачиванию сводится к дроблению, сушке, измельчению и восстановительному обжигу. С целью избирательного восстановления никеля обжиг проводят с использованием генераторного газа (28 % CO, 5 % CO<sub>2</sub>, 15 H<sub>2</sub>) в механических многоподовых печах (17 подов). При обжиге оксиды частично восстанавливаются по реакциям



При оптимальных температурах нагрева руды (до 720–750 °С) восстанавливается до металла около 85 % Ni и менее 4 % Fe, остальные оксиды железа восстанавливаются только до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Огарок из печи поступает в трубчатые холодильники и далее смешивается с оборотным раствором, содержащим 5–7 % NH<sub>3</sub> и 4–6 % CO<sub>2</sub>. Выщелачивание огарка проводят при атмосферном давлении в турбоаэраторах в три стадии.

В аэраторах подаваемый в пульпу через диспергатор воздух окисляет никель и железо. Образующийся при этом оксид никеля NiO растворяется и переходит в раствор в форме комплексной соли:



Оксиды железа и 80–90 % Co не растворяются и остаются в хвостах.

Раствор после турбоаэраторов подвергают термическому разложению для образования нерастворимых карбонатов никеля и кобальта и регенерации аммиака. Осадок после отделения от раствора сушат и прокачивают в трубчатых печах, что приводит к образованию закиси никеля. Закись никеля спе-

кают на агломерационных машинах. Товарным продуктом этой технологии является спек (синтер), содержащий 90–91 % Ni + Co; 0,04 % Cu; 0,10 % Fe.

Часть закиси никеля не спекают, она как товарный продукт, содержащий 77 % Ni, поступает непосредственно потребителю.

Аммиачное выщелачивание окисленных никелевых руд применяется редко из-за низкого извлечения никеля и особенно кобальта. Для отечественных руд с повышенным содержанием кобальта этот способ технологически малоэффективен и по существу неприемлем.

Руды завода «Моа-Бей» содержат в среднем 1,35 % Ni; 0,14 % Co; 46 % Fe и менее 0,7 % MgO. Низкое содержание в руде магнезия позволяет, в отличие от завода «Никаро», применять кислотную гидрометаллургию. На этом заводе окисленные никелевые руды подвергают сернокислотному выщелачиванию под давлением в автоклавах, что позволяет проводить процесс при повышенных температурах. Это значительно ускоряет химическое взаимодействие и повышает полноту извлечения металлов.

Технологическая схема завода «Моа-Бей» включает, кроме подготовительных операций, следующие основные стадии:

- 1) автоклавное выщелачивание;
- 2) промывку кека и очистку раствора от примесей;
- 3) осаждение сульфидного никель-кобальтового концентрата.

В автоклавы поступает предварительно подогретая до 60–80 °С пульпа. Выщелачивание проводят в четырех батареях с четырьмя последовательно установленными [вертикальными автоклавами](#) в каждой. Автоклав представляет собой стальной кожух высотой около 16 и диаметром 3,05 м, футерованный свинцом и кислотоупорным кирпичом.

Процесс выщелачивания проводят при давлении 4–5 МПа и температуре 240–250 °С. Для подогрева пульпы и перемешивания в автоклавы подают пар высокого давления. В головной автоклав вводят 98 %-ю H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В результате автоклавной обработки в течение 1,0–1,5 ч в раствор в виде сульфатов переходит по 95 % никеля и кобальта и всего 0,3 % железа.

Сульфатный раствор после сгущения нейтрализуют пульпой кораллового песка, содержащего до 95 % CaCO<sub>3</sub>. Далее нагретый в подогревателе до 120–125 °С раствор закачивают в горизонтальный автоклав с тремя рабочими камерами для осаждения никеля и кобальта. Осаждение их производят сероводородом при общем давлении около 1 МПа. В этих условиях в автоклаве осаждаются 97–98 % Ni и 96–98 % Co, а также медь и цинк по реакции



В растворе от выщелачивания остаются железо, алюминий, марганец и хром.

Сульфидный концентрат, содержащий 60 % Ni и 5–6 % Co, является товарным продуктом завода.

Аммиачное выщелачивание в автоклавах для переработки сульфидных никелевых концентратов используется на заводе «Форт Саскичеван» компанией «Шеррит-Гордон» (Канада).

На заводе «Форт Саскачеван» перерабатывают никелевые концентраты среднего состава, %: 14 Ni; 3 Cu; 0,2–0,4 Co; 35 Fe; 28 S непосредственным выщелачиванием в горизонтальных четырехкамерных автоклавах объемом 120 м<sup>3</sup> под давлением 0,8 МПа в аммиачном растворе. В автоклавы подают смесь воздуха, аммиака и паров воды при температуре 80–85 °С.

При выщелачивании 90 % никеля, 80 % меди, 45 % кобальта и 75 % серы переходят в раствор в форме комплексных солей – аммиакатов. Так, образование аммиаката никеля происходит по следующей упрощенной реакции:



Железо образует гидроксид и выпадает в осадок. После фильтрации раствор поступает на очистку от меди, которая протекает в две стадии: при частичной дистилляции аммиака и при глубокой очистке раствора осаждением меди сероводородом под давлением 0,1 МПа при температуре 120–125 °С.



Очищенный от меди раствор обрабатывают в автоклавах водородом при 175–205 °С и давлении 0,3–0,4 МПа с целью осаждения никеля по реакции



После осаждения никеля и отделения порошка от раствора из него осаждают кобальт и остаток никеля сероводородом под давлением. Из отработанного раствора кристаллизуют сульфат аммония.

Продуктами аммиачной технологии переработки сульфидных никелевых концентратов являются сульфид меди (~70 % Cu), никелевый порошок (99,8–99,99 % Ni), кобальтовый порошок (99,8 % Co) и сульфат аммония.

В России автоклавное выщелачивание используют для переработки пирротиновых концентратов (НГМК), богатого никелевого концентрата для восполнения дефицита по никелю в цехе электролиза на комбинате «Североникель».

## **10.2. Автоклавная технология переработки пирротинового концентрата**

Флотационное обогащение медно-никелевых руд часто сопровождается получением пирротиновых концентратов. Это позволяет выделить в самостоятельный продукт большую часть сульфидов железа, что значительно упрощает технологию никелевого производства за счет сокращения объема отвальных шлаков и, следовательно, снижения потерь с ними ценных извлекаемых металлов. Вывод пирротина из шихты особенно полезен при электроплавке никелевых концентратов, где получение железистых шлаков отри-

цательно сказывается как на работе самих печей, так и на потерях никеля и сопутствующих ему металлов со шлаками.

Получение при обогащении руд пирротинových концентратов не всегда технологически и экономически себя оправдывает. Пирротин обязательно содержит в своем составе в виде твердого раствора сульфиды тяжелых цветных металлов и, следовательно, заметные количества благородных и редких металлов. Поэтому пирротинové концентраты не могут считаться отвальными продуктами и требуют обязательной дополнительной металлургической переработки.

Для комплексной переработки пирротинových концентратов разработан и применяется ряд пиро- и гидрометаллургических, а также комбинированных технологий.

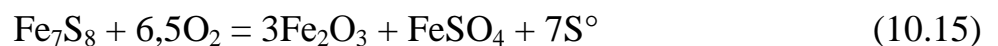
Рассмотрим гидрометаллургическую переработку пирротинových концентратов на Надеждинском металлургическом заводе (г. Норильск) ([рис. 10.2](#)). Эта схема имеет несколько преимуществ:

1. Железо и сера, содержащиеся в концентрате, за одну операцию выщелачивания переводятся в твердые продукты – оксиды железа и элементную серу, отделяемые далее от сульфидов цветных металлов в основном методом механического обогащения.

2. Поскольку основные элементы концентрата (железо и сера) переходят при выщелачивании в твердую фазу, это дает возможность проводить процесс в плотных пульпах при отношении Ж:Т = (1 ÷ 1,2):1, что обеспечивает резкое сокращение объемов оборудования.

Переработка пирротинových концентратов, содержащих, %: 3,5–3,9 Ni; 3,2–3,6 Cu; 0,13 Co; 47–54 Fe; 28–32 S, осуществляется путем автоклавного окислительного выщелачивания. Фактически эта технология сводится к химическому обогащению исходного концентрата с целью наиболее полного отделения цветных, благородных и редких металлов от железа и серы с использованием гидрометаллургических методов и приемов.

Выщелачивание проводят в [горизонтальных четырехкамерных автоклавах](#) с рабочей емкостью 100 м<sup>3</sup> при температуре 108 °С и давлении 1,5 МПа. Цель процесса – окислительное разложение пирротинových по реакции:



Окислившееся железо в присутствии воды образует  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и выпадает в осадок. Степень разложения пирротина в этих условиях составляет около 95 %.

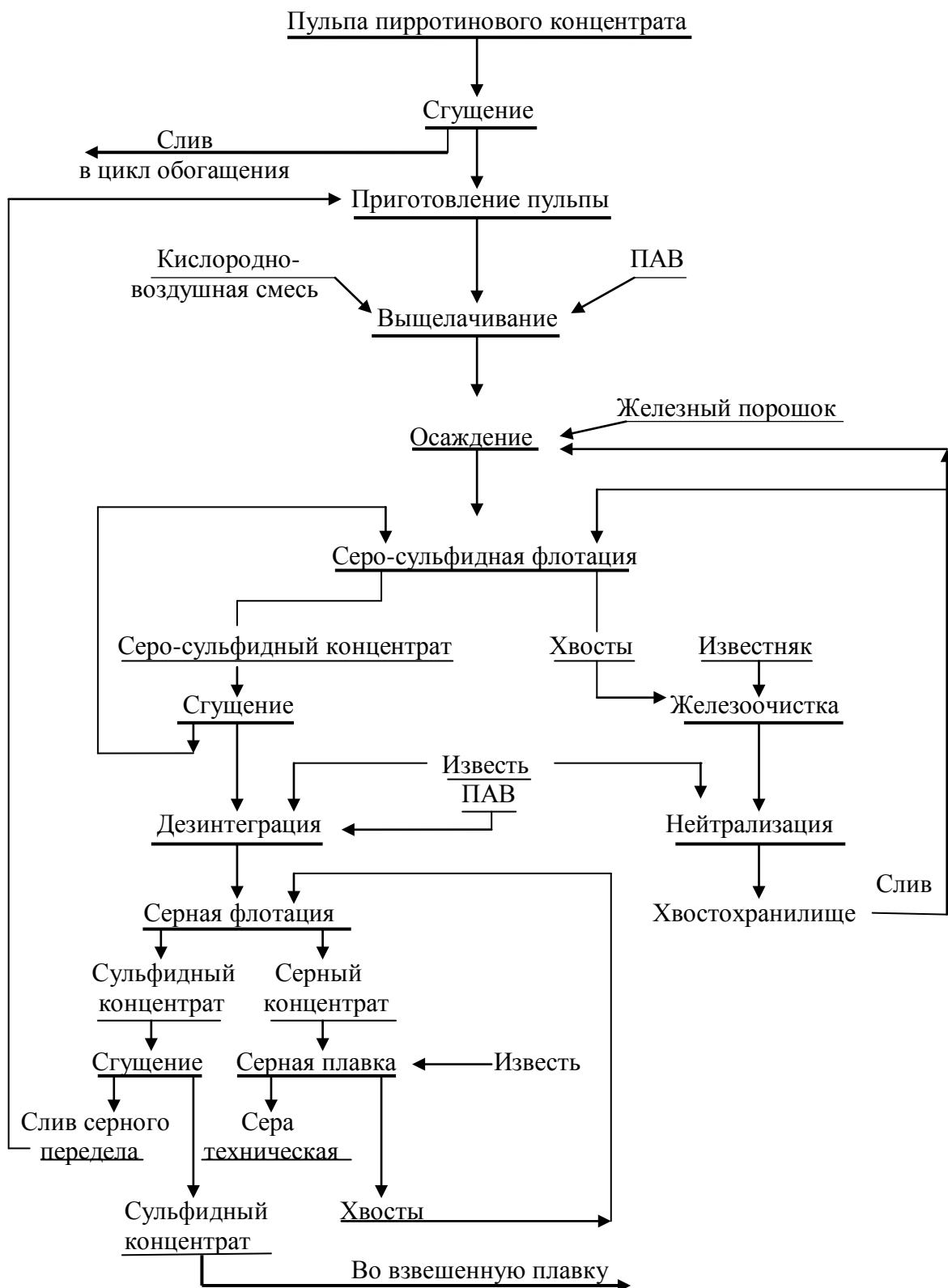
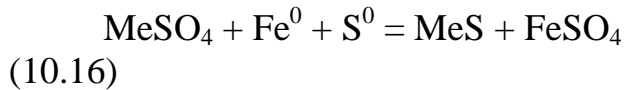


Рис. 10.2. Технологическая схема переработки пирротинового концентрата на Надеждинском металлургическом заводе ГМК «Норильский никель»

Однако наряду с окислением пирротина при автоклавном выщелачивании происходят многочисленные побочные нежелательные реакции, в результате которых в раствор переходит 60–70 % Ni, 45–60 % Cu, значительное

количество кобальта и около половины платиновых металлов. Продуктом процесса выщелачивания является окисленная пульпа, в твердой фазе которой содержатся неокислившиеся сульфиды, гидроксид железа, элементарная сера и пустая порода, а в водной фазе растворенные цветные металлы.

Для осаждения растворенных металлов пульпу в реакторах с механическим перемешиванием обрабатывают железорудными окатышами. В результате протекания суммарной реакции, описываемой в общем виде уравнением



никель, медь и кобальт выпадают в осадок в виде сульфидов.

Полученную на этой стадии пульпу подвергают серосульфидной флотации с целью флотационного отделения сульфидов и элементарной серы от оксидного остатка и пустой породы, которые отправляют в отвал. Флотационный серо-сульфидный концентрат направляют на флотацию для разделения серы и сульфидов с получением сульфидного и серного концентратов.

Автоклавный сульфидный концентрат в 3-4 раза больше обогащен цветными металлами, чем исходный пирротиновый концентрат. В составе шихты плавки во взвешенном состоянии его плавят на медно-никелевый штейн.

Серный концентрат после сгущения закачивают в цепочку из трех автоклавов, в которых с помощью пара создается температура 125-130 °С. В этих условиях сера выплавляется и вытекает из автоклава. Элементарная сера является товарным продуктом.

Извлечение металлов в сульфидный концентрат следующее, %: 87 Ni; 83 Co; 78 Cu; 75 – суммы металлов платиновой группы. Извлечение серы в товарный продукт ~40 %, несмотря на то, что при выщелачивании в элементарную форму переходит около 70 % серы. При переработке выщелоченной пульпы часть серы расходуется в дальнейшем при осаждении сульфидов цветных металлов, на операциях дезинтеграции и выплавки серы. Примерно 10 % серы теряется с хвостами серо-сульфидной флотации.

Внедрение технологии окислительного автоклавного выщелачивания пирротиновых концентратов является крупным достижением отечественной металлургии и уникальным явлением в мировой практике переработки медно-никелевого сырья. Однако эта технология далека от совершенства, поэтому поиск более эффективных решений продолжается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Металлургическое производство в настоящее время развивается в условиях не только ухудшения качества перерабатываемого сырья, но и ужесточения требований к охране окружающей среды, необходимости экономии энергоресурсов и водных ресурсов.

Для производства необходимых промышленности цветных металлов из бедного сырья ежегодно приходится добывать сырья свыше 2 млрд т горной массы, расходовать около 100 млрд кВт электроэнергии, 6 млрд м<sup>3</sup> природного газа, около 2 млрд м<sup>3</sup> кислорода, 20 млн т условного топлива, 3 млрд м<sup>3</sup> воды и миллионы тонн различных материалов.

Глобальный кризис, связанный с истощением сырьевых ресурсов цветной металлургии, можно предотвратить путем разработки и использования высокоразвитой техники для разведки и добычи полезных ископаемых из поверхностных и более глубоких слоев земной коры, за счет использования сырьевых богатств мирового океана, путем разработки новых технологических процессов и оборудования для переработки полезных ископаемых и, что особенно важно, путем перевода промышленного производства на так называемые «замкнутые», «безотвальные» технологические схемы.

На современном этапе развития промышленного производства повышение эффективности использования природных ресурсов стало одной из наиболее актуальных научно-технических и хозяйственных проблем.

Особый научный и практический интерес представляет проблема комплексного использования сырья. Решение этой проблемы позволит 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.

Важнейшим свойством сырья цветной металлургии является способность к значительному выделению тепла при его переработке. Огромное количество энергии скрыто и выделяется в процессе пирометаллургической переработки различного сырья, к которому относятся сульфидные свинцовые и цинковые концентраты, а также сульфидные медные, никелевые концентраты и полупродукты их переработки. Эта энергия образует значительную часть вторичных энергетических ресурсов. Она составляет более 30 % от общего количества вторичных энергоресурсов в цветной металлургии. (Так, сокращение расхода топлива в масштабах промышленного производства на 1 % дает экономию в 10 млн т условного топлива).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Процессы и аппараты цветной металлургии / С. С. Набойченко, Н. Г. Агеев, А. П. Дорошкевич [и др.]. – Екатеринбург : УГТУ, 2005. – 700 с.
2. Кляйн, С. Э. Цветная металлургия. Окружающая среда. Экономика : учеб. для вузов / С. Э. Кляйн, С. В. Карелов, И. В. Деев. – Екатеринбург : УГТУ, 2000. – 372 с.
3. Вольдман, Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – М. : Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
4. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С. С. Набойченко, Л. П. Ни, Я. М. Шнеерсон [и др.]. – Екатеринбург : УГТУ, 2002. – 940 с.
5. Гидрометаллургия цинка (очистка растворов и электролиз) / Л. А. Казанбаев, П. А. Козлов, В. Л. Кубасов [и др.]. – М. : Руда и металлы, 2006. – 176 с.
6. Тарасов, А. В. Общая металлургия / А. В. Тарасов, Н. И. Уткин. – М. : Металлургия, 1997. – 592 с.
7. Зайцев, В. Я. Металлургия свинца и цинка / В. Я. Зайцев, Е. В. Маргулис. – М. : Металлургия, 1985. – 263 с.
8. Шиврин, Г. Н. Металлургия свинца и цинка / Г. Н. Шиврин. – М. : Металлургия, 1982. – 352 с.
9. Лакерник, М. М. Металлургия цинка и кадмия / М. М. Лакерник, Г. Н. Пахомова. – М. : Металлургия, 1972. – 271 с.
10. Матвеев, Ю. Н. Теория металлургического производства цветных металлов (теория и практика) / Ю. Н. Матвеев, В. С. Стрижко. – М. : Металлургия, 1986. – 368 с.
11. Снурников, А. П. Гидрометаллургия цинка : учеб. пособие / А. П. Снурников. – М. : Металлургия, 1981 – 384 с.
12. Баймаков, Ю. В. Электролиз в гидрометаллургии / Ю. В. Баймаков, А. И. Журин. – М. : Металлургиздат, 1977. – 337 с.
13. Гудима, Н. В. Краткий справочник по металлургии цветных металлов / Н. В. Гудима, Я. П. Шейн. – М. : Металлургия, 1975. – 535 с.
14. Автогенные процессы в цветной металлургии / В. В. Мечев, В. П. Быстров, А. В. Тарасов [и др.]. – М. : Металлургия, 1991. – 413 с.
15. Кохан, Л. С. Механическое оборудование цехов по производству цветных металлов : учеб. пособие для вузов / Л. С. Кохан, А. Г. Навроцкий. – М. : Металлургия, 1985. – 312 с.
16. Притыкин, Д. П. Механическое оборудование заводов цветной металлургии : в 3 ч. / Д. П. Притыкин. – М. : Металлургия, 1988. – 392 с.
17. Юнь, А. А. Обоснование выбора состава электролита при получении тяжелых цветных металлов из водных растворов / А. А. Юнь. – Екатеринбург : УГТУ, 1997. – 86 с.
18. Хан О. А. Новое в электроосаждении цинка / О. А. Хан Н. И. Фульман. – М. : Металлургия, 1979. – 80 с.
19. Резник, И. Д. Никель : в 3 т. / И. Д. Резник, Ермаков Г.П., Шнеерсон



- Я.М. – М.: ООО Наука и технология, 2003. – Т 3. – 608 с.
20. Ванюков, А. В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А. В. Ванюков, Н. И. Уткин. – Челябинск : Metallurgy, 1988. – 432 с.
  21. Автогенные процессы в цветной металлургии / В. В. Мечев, В. П. Быстров, А. В. Тарасов [и др.]. – М. : Metallurgy, 1991. – 413 с.
  22. Металлургия меди, никеля и кобальта : учеб. пособие / И. Ф. Худяков, А. И. Тихонов, В. И. Деев, С. С. Набойченко. – М. : Metallurgy, 1977. – 293 с.
  23. Металлургия меди, никеля и кобальта : учеб. пособие / И. Ф. Худяков, А. И. Тихонов, В. И. Деев, С. С. Набойченко. – М. : Metallurgy, 1977. – 259 с.
  24. Анодная и катодная медь / А. И. Вольхин, Е. И. Елисеев, В. П. Жуков, Б. Н. Смирнов. – Челябинск : Юж.-Урал. кн. изд-во, 2001. – 431 с.
  25. Производство металлов за полярным кругом. Технологическое пособие / под общ. ред. Н. Г. Кайтмазова. – Норильск : Антей лимитед, 2007. – 296 с.
  26. Купряков, Ю. П. Автогенная плавка медных концентратов во взвешенном состоянии / Ю. П. Купряков. – М. : Metallurgy, 1979. – 230 с.
  27. Синев, Л. А. Плавка сульфидных концентратов во взвешенном состоянии / Л. А. Синев, В. Ф. Борбат, А. И. Козюра. – М. : Metallurgy, 1979. – 152 с.
  28. Пименов, Л. И. Переработка окисленных никелевых руд / Л. И. Пименов, В. И. Михайлов. – М. : Metallurgy, 1972. – 329 с.
  29. Клушин, Д. Н. Применение кислорода в цветной металлургии / Д. Н. Клушин, И. Д. Резник, С. И. Соболев. – М. : Metallurgy, 1972. – 271 с.
  30. Мечев, В. В. Конвертирование никельсодержащих медных штейнов. / В. В. Мечев. – М. : Metallurgy, 1973 – 184 с.
  31. Шалыгин, Л. М. Конвертерный передел в цветной металлургии / Л. М. Шалыгин. – М. : Metallurgy, 1965. – 160 с.
  32. Аветисян, Х. К. Металлургия черновой меди / Х. К. Аветисян. – М. : Metallurgizdat, 1954. – 460 с.
  33. Клушин, Д. Н. Кипящий слой в цветной металлургии / Д. Н. Клушин, Э. Я. Серебренникова, А. Д. Бессер – М. : Metallurgy, 1978. – 180 с.
  34. Астафьев, А. Ф. Переработка в кипящем слое полупродуктов никелевого производства / А. Ф. Астафьев, Ю. В. Алексеев. – М. : Metallurgy, 1991. – 254 с.
  35. Применение кипящего слоя в цветной металлургии / Г. П. Харитиди, А. И. Тихонов, В. И. Смирнов, В. И. Рыбников. – М. : Metallurgy, 1969. – 359 с.
  36. Старк, С. Б. Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве / С. Б. Старк. – М. : Metallurgy, 1990. – 397 с.
  37. Гордон, Г. М. Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии / Г. М. Гордон, И. Л. Пейсахов. – М. : Metallurgy, 1977. – 455 с.
  38. Теслицкая, М. В. Обжиг в печах кипящего слоя в цветной металлургии / М. В. Теслицкая, А. С. Смирнов // Цветметинформация. – 1976.

39. Спектор, О. В. Рафинирование черного свинца : учеб. пособие / О. В. Спектор, Н. В. Марченко ; ГУЦМиЗ. – Красноярск, 2006. – 104 с.
40. Люмикс, С. Е. Совершенствование обжига никелевого фанштейна / С. Е. Люмикс, Н. Е. Картамышев, П. Н. Хмыров // Цветные металлы. – 2003. – № 11. – С. 49–51.
41. Дэвидсон, И. Ф. Псевдооживление : пер. с англ. / И. Ф. Дэвидсон, Д. Харрисон ; под ред. Н. И. Гельперина. – М. : Химия, 1974. – 725 с.
42. Клементьев, В. В. Из практики обжига сульфидных никелевых материалов в печах кипящего слоя / В. В. Клементьев, Л. Ш. Цемехман // Цветные металлы. – 2002. – № 12. – С. 13–16.
43. Забродский, С. С. Высокотемпературные установки с псевдооживленным слоем / С. С. Забродский. – М. : Энергия, 1971 – 325 с.
44. Долгосрочная стратегия ЗФ ГМК «Норильский никель» в области утилизации диоксида серы – важнейший шаг на пути к мировому лидерству / С. Ф. Ершов, Н. Г. Кайтмазов, М. Б. Шур [и др.] // Цвет. металлы (спец. выпуск). – 2005. – Вып. 10. – 11–13 с.
45. Заполярный гигант «Норильского никеля»: основные направления и перспективы производственно-технического развития / С. Ф. Ершов, Н. Г. Кайтмазов, М. Б. ШУР [и др.] // Цвет. металлы (спец. выпуск). – 2005. – Вып. 10. – 17–21 с.