

**В. П. ГРИЦАЙ, В. М. БРЕДИХІН., І. Ф. ЧЕРВОНИЙ,
В. І. ПОЖУЄВ, М. О. МАНЯК,
О. В. РАБИНОВИЧ, О. І. ШЕВЕЛЕВ, В. С. ІГНАТЬЄВ**

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Частина 5

Книга 1

ТЕХНОЛОГІЯ СВИНЦЮ ТА ЦИНКУ



Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Запорізька державна інженерна академія

**В.П. ГРИЦАЙ, В.М. БРЕДИХІН, І.Ф. ЧЕРВОНИЙ,
В.І. ПОЖУЄВ, М.О. МАНЯК, О.В. РАБИНОВИЧ,
О.І. ШЕВЕЛЕВ, В.С. ІГНАТЬЄВ**

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Частина 5

Металургія важких металів

Книга 1

Технологія свинцю та цинку

Затверджено

*Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
як підручник*

*для студентів вищих навчальних закладів,
які навчаються за напрямом підготовки «Металургія»*

Запоріжжя
ЗДІА
2011

В.П. Грицай, кандидат технічних наук, професор
В.М. Бредихін, кандидат технічних наук, доцент
І.Ф. Червоний, доктор технічних наук, професор
В.І. Пожусь, доктор фізико-математичних наук, професор
М.О. Маняк, доктор технічних наук, професор
О.В. Рабинович, доктор технічних наук, професор
О.І. Шевелев, доктор технічних наук, професор
В.С. Ігнат'єв, кандидат технічних наук, професор

Рекомендовано до друку:
рішенням вченої ради Запорізької державної інженерної академії (протокол № 3
від 04.11. 2010 р.)

Рецензенти:

В.З. Куцова, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства
Національної металургійної академії України;

І.П. Волчок, доктор технічних наук, професор Запорізького Національного технічно-
го університету;

В.В. Малишев, доктор технічних наук, професор, директор інженерно-
технологічного інституту відкритого міжнародного університету розвитку людини
«Україна»

**В.П. Грицай, В.М. Бредихін, І.Ф. Червоний, В.І. Пожусь, М.О. Маняк, О.В. Рабинович,
О.І. Шевелев, В.С. Ігнат'єв**

**М 540 Металургія кольорових металів. Частина 5. Металургія важких металів. Книга 1. Технологія
свинцю та цинку: підручник / В.П. Грицай, В.М. Бредихін, І.Ф. Червоний, В.І. Пожусь,
М.О. Маняк, О.В. Рабинович, О.І. Шевелев, В.С. Ігнат'єв / За ред. д.т.н., професора
Червоного І.Ф. – Запоріжжя, ЗДДА, 2011. – 480 с.**

ISBN 978-966-8462-50-4

Викладені теоретичні основи процесів переробки руд свинцю та цинку. Приведені конструкції основного технологічного обладнання і описані принципи його дії. Розглянуті технологічні схеми виробництва з урахуванням речовинного складу сировини. Наведено пірометалургійні, гідрометалургійні та електролітичні методи переробки свинцю та цинку, а також питання техніки безпеки та охорони навколишнього середовища.

Підручник призначений для студентів і аспірантів, які навчаються за напрямом «Металургія» спеціальності «Металургія кольорових металів». Може бути корисна для інженерно технічних робітників, які спеціалізуються у галузі розробки технології та обладнання для збагачення руд кольорових металів.

Затверджено Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України як підручник для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямом підготовки «Металургія». Гриф № 1/11-6079 від 14.07.2011 р.

ЗМІСТ

| | стор. |
|---|----------|
| ВСТУП | 7 |
| 1 МЕТАЛУРГІЯ СВИНЦЮ..... | 9 |
| 1.1 Загальні відомості | 9 |
| 1.1.1 Основні властивості свинцю | 9 |
| 1.1.2 Двокомпонентні діаграми стану свинцю з іншими елементами | 14 |
| 1.1.3 Вплив домішок на властивості свинцю | 20 |
| 1.1.4 Застосування свинцю у промисловості | 24 |
| 1.1.5 Світове споживання свинцю | 26 |
| 1.1.6 Рудна свинцева сировина | 29 |
| 1.1.7 Способи переробки рудної свинцевої сировини | 34 |
| 1.2 Агломеруючий випал свинцевих концентратів | 38 |
| 1.2.1 Теоретичні основи агломеруючого випалу | 40 |
| 1.2.2 Кінетика і механізм процесу випалу | 47 |
| 1.2.3 Технологія агломеруючого випалу | 57 |
| 1.3 Шахтна плавка свинцевого агломерату | 69 |
| 1.3.1 Загальні закономірності шахтної плавки | 69 |
| 1.3.2 Термодинаміка процесу відновної шахтної плавки | 73 |
| 1.3.3 Поведінка компонентів шихти при шахтній плавці | 82 |
| 1.3.4 Шлаки свинцевої відновної шахтної плавки | 87 |
| 1.3.5 Штейн і шпейза свинцевого виробництва | 90 |
| 1.3.6 Практика шахтної плавки | 90 |
| 1.4 Реакційна плавка і електроплавлення свинцевих концентратів | 95 |
| 1.4.1 Теоретичні основи реакційної плавки | 95 |
| 1.4.2 Горнова плавка свинцевих концентратів | 97 |
| 1.4.3 Плавка в короткобарабанних печах | 98 |
| 1.4.4 Плавка в електричних печах | 100 |
| 1.4.5 Содова і лужна плавка в електричних печах | 104 |
| 1.5 Рафінування чорного свинцю | 112 |
| 1.5.1 Загальні відомості | 112 |
| 1.5.2 Очищення чорного свинцю від міді | 115 |
| 1.5.2.1 Теоретичні основи знеміднення чорного свинцю | 115 |
| 1.5.2.2 Практика знеміднення чорного свинцю | 118 |
| 1.5.3 Рафінування свинцю від телуру | 124 |
| 1.5.4 Очищення свинцю від миш'яку, сурми і олова | 125 |
| 1.5.4.1 Окислювальне рафінування | 125 |
| 1.5.4.2 Лужне рафінування | 129 |
| 1.5.4.3 Безперервне лужне рафінування | 133 |
| 1.5.4.4 Лужне рафінування з отриманням твердих плавів | 135 |
| 1.5.5 Видалення благородних металів зі свинцю | 135 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 1.5.5.1 | Теоретичні основи очищення свинцю цинком | 136 |
| 1.5.5.2 | Практика знесріблення | 140 |
| 1.5.6 | Очищення свинцю від цинку | 143 |
| 1.5.6.1 | Окислювальне рафінування | 143 |
| 1.5.6.2 | Хлорне рафінування | 144 |
| 1.5.6.3 | Лужне рафінування | 145 |
| 1.5.6.4 | Теоретичні основи вакуумного рафінування свинцю | 146 |
| 1.5.6.5 | Практика вакуумного рафінування свинцю | 151 |
| 1.5.7 | Очищення свинцю від вісмуту | 153 |
| 1.5.7.1 | Теоретичні основи зневісмучення | 154 |
| 1.5.7.2 | Практика зневісмучення | 155 |
| 1.5.8 | Очищення свинцю від кальцію і магнію | 158 |
| 1.5.9 | Електролітичне рафінування чорного свинцю | 160 |
| 1.5.10 | Виробництво свинцю високої чистоти | 165 |
| 1.6 | Переробка промпродуктів свинцевого виробництва | 168 |
| 1.6.1 | Переробка шлаків | 168 |
| 1.6.1.1 | Фьюмінгування | 168 |
| 1.6.1.2 | Вельцювання | 174 |
| 1.6.1.3 | Електротермічна переробка шлаків | 176 |
| 1.6.2 | Переробка штейнів | 178 |
| 1.6.3 | Переробка шпейзи | 180 |
| 1.6.4 | Переробка пилу і возгонів | 180 |
| 1.6.5 | Переробка проміжних продуктів рафінування свинцю | 185 |
| 1.6.5.1 | Переробка шлікерів знеміднення | 186 |
| 1.6.5.2 | Переробка телурового плаву | 187 |
| 1.6.5.3 | Переробка мишяково-сурмяно-оловянистих рідких лужних плавів | 188 |
| 1.6.5.4 | Переробка сріблястої піни | 190 |
| 1.6.5.5 | Купеляція | 194 |
| 1.6.5.6 | Переробка вісмуткових дросів | 196 |
| 1.6.5.7 | Переробка шламу електролітичного рафінування свинцю | 197 |
| 1.7 | Сучасні технології і устаткування для переробки свинцевої сировини | 200 |
| 1.7.1 | Теоретичні і технологічні передумови прямого одержання свинцю | 200 |
| 1.7.2 | Технології TSL, Ausmelt і Isasmelt | 207 |
| 1.7.3 | Переробка свинцевих і свинцево-цинкових концентратів в агрегаті КИВЦЕТ | 217 |
| 1.7.4 | Промислова реалізація TSL-процесу | 222 |
| 1.7.5 | Технологічні схеми плавки з фурмою, що занурюється у розплав | 224 |
| 1.7.5.1 | Ausmelt-процес | 224 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 1.7.5.2 | Isasmelt-процес | 232 |
| 1.7.5.3 | TSL-процес | 235 |
| 1.7.6 | Вплив на процес плавки дуття, що збагачене киснем | 243 |
| 1.8 | Техніка безпеки при виробництві свинцю | 244 |
| | Контрольні питання до розділу 1 | 248 |
| 2 | МЕТАЛУРГІЯ ЦИНКУ | 251 |
| 2.1 | Загальні відомості | 251 |
| 2.1.1 | Основні властивості цинку | 251 |
| 2.1.2 | Двокомпонентні діаграми стану цинку з іншими елементами | 254 |
| 2.1.3 | Застосування цинку у промисловості | 266 |
| 2.1.4 | Світове споживання цинку | 268 |
| 2.1.5 | Стандарти на цинк і його сплави | 274 |
| 2.2 | Рудна цинкова сировина | 279 |
| 2.3 | Способи виробництва цинку | 285 |
| 2.4 | Випал цинкових сульфідних концентратів | 291 |
| 2.4.1 | Вимоги до випалу | 291 |
| 2.4.2 | Теоретичні основи випалу | 292 |
| 2.4.2.1 | Хімізм випалу | 292 |
| 2.4.2.2 | Термодинаміка процесів випалу | 296 |
| 2.4.2.3 | Кінетика випалу | 299 |
| 2.4.3 | Особливості випалу перед вилуговуванням | 303 |
| 2.4.3.1 | Принцип випалу у киплячому стані | 303 |
| 2.4.3.2 | Апаратурне оформлення випалу | 306 |
| 2.4.3.3 | Практика випалу у печі КС | 311 |
| 2.4.4 | Особливості випалу перед дистиляцією | 316 |
| 2.5 | Гідрометалургійне одержання цинку | 318 |
| 2.5.1 | Технологія агітаційного вилуговування | 318 |
| 2.5.1.1 | Типи вилуговування | 318 |
| 2.5.1.2 | Хімізм взаємодій при вилуговуванні | 322 |
| 2.5.1.3 | Термодинаміка процесів вилуговування | 324 |
| 2.5.1.4 | Кінетика вилуговування | 329 |
| 2.5.1.5 | Апаратура для вилуговування і розділення пульп | 336 |
| 2.5.1.6 | Схеми вилуговування огарку з неповним розчиненням цинку | 343 |
| 2.5.1.6.1 | Двостадійне вилуговування | 345 |
| 2.5.1.6.2 | Одностадійне вилуговування | 347 |
| 2.5.1.7 | Схеми вилуговування огарку з повним розчиненням цинку | 349 |
| 2.5.1.8 | Вилуговування цинкових возгонів | 357 |
| 2.5.2 | Очищення цинкових розчинів від домішок | 361 |
| 2.5.2.1 | Гідролітичне очищення | 362 |
| 2.5.2.2 | Цементация | 364 |
| 2.5.2.3 | Очищення методами хімічного осадження | 373 |
| 2.5.3 | Електролітичне відновлення цинку | 375 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 2.5.3.1 | Теоретичні основи електролізу | 376 |
| 2.5.3.1.1 | Катодний процес | 379 |
| 2.5.3.1.2 | Анодний процес | 382 |
| 2.5.3.2 | Вплив домішок на електроліз | 383 |
| 2.5.3.3 | Практика електролізу | 389 |
| 2.5.3.3.1 | Устаткування для електролізу | 389 |
| 2.5.3.3.2 | Режими електролізу | 392 |
| 2.5.3.4 | Знімання і плавка катодного цинку | 397 |
| 2.5.4 | Автоклавне вилуговування | 400 |
| 2.5.4.1 | Способи автоклавного вилуговування | 401 |
| 2.5.4.2 | Хімізм автоклавного сірчаноокислого вилуговування | 408 |
| 2.5.4.3 | Вплив основних параметрів на показники процесу | 411 |
| 2.5.4.4 | Особливості сірчаноокислого автоклавного вилуговування | 415 |
| 2.5.4.4.1 | Низькотемпературна переробка цинкових концентратів | 415 |
| 2.5.4.4.2 | Високотемпературна переробка цинкових концентратів | 418 |
| 2.5.4.4.3 | Автоклавна технологія ВНІЦВЕТМЕТ | 423 |
| 2.5.5 | Технологія Альбїон | 425 |
| 2.5.6 | Технологія Оутотек | 430 |
| 2.6 | Пірометалургійне одержання цинку | 436 |
| 2.6.1 | Хімізм відновлення окислених цинкових матеріалів | 437 |
| 2.6.2 | Термодинаміка і кінетика процесів відновлення цинку | 439 |
| 2.6.3 | Дистиляція цинку у ретортах | 446 |
| 2.6.4 | Дистиляція цинку у печах | 451 |
| 2.6.4.1 | Електротермічна дистиляція у шахтній електропечі | 451 |
| 2.6.4.2 | Дистиляція у руднотермічній електропечі | 453 |
| 2.6.4.3 | IS-процес | 457 |
| 2.6.5 | Рафінування металевого цинку | 460 |
| 2.7 | Вельцювання цинкових кеків | 462 |
| 2.8 | Виробництво кадмію з мідно-кадмієвих кеків | 471 |
| | Контрольні питання до розділу 2 | 476 |
| | РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА | 478 |

ВСТУП

Важкі метали – група хімічних елементів з властивостями металів і значною атомною вагою або щільністю. Група важких металів включає десять елементів з високою щільністю, яка більше ніж у заліза або близька до нього: мідь Cu, нікель Ni, кобальт Co, свинець Pb, олово Sn, цинк Zn, кадмій Cd, вісмут Bi, сурма Sb, ртуть Hg. Серед різноманіття кольорових металів активно використовуються в промисловості лише алюміній і основні важкі метали – мідь, цинк, свинець і нікель. Світове виробництво їх обчислюється мільйонами тонн на рік.

У загальному об'ємі кольорових металів, що вироблені в світі, частка міді становить 25%, цинку, свинцю і нікелю – 17, 11 і 2 %, відповідно. Частка вартості цих чотирьох металів у загальному обсязі світового випуску чорних і кольорових металів в 2006 році склала 20 %. Тільки свинцево-цинкова промисловість дає у світовому виробництві більше 80 млрд. доларів на рік.

Свинець є одним з історично перших металів людської цивілізації. Він хоча і не зіграв настільки видатної ролі в розвитку людства, як мідь або залізо, проте його значення для практичної діяльності не знижується – світове виробництво й споживання свинцю росте з кожним роком.

Археологічними знахідками встановлено, що цинк на території сучасної Індії одержували за дві тисячі років до нашої ери. На початку нашої ери цей метал використовували для одержання сплавів на мідній основі. Виробництво цинку за знову відкритим в Європі способом відродилося лише у VIII столітті, але зараз, як це видно з наведених даних, він займає серед кольорових металів третє місце у світі з виробництва й споживання.

Сировиною для здобуття важких металів служать сульфідні і окислені поліметалічні руди, в яких зазвичай містяться також багато благородних, рідких та інших коштовних елементів, що добуваються попутно з основними металами. Різноманіттям типів руд і номенклатури металів обумовлена велика кількість всіляких і досить складних методів їх здобуття, що забезпечують максимально повне витягання всіх коштовних складових сировини.

Свинець і цинк отримують як пірометалургійними методами, так і гідрометалургійними. Пірометалургійній переробці зазвичай передують механічне збагачення руд методами флотації або гравітаційного збагачення. Отримані тим або іншим методом чорнові метали піддають рафінуванню.

Не зважаючи на велике значення у сучасній промисловості, важкі метали відносяться до пріоритетних забруднюючих речовин, спостереження за якими обов'язкові у всіх середовищах. Важкі метали небезпечні, тому що вони мають тенденцію до біоаккумуляції, тобто збільшенню концентрації хімічного елемента в біологічному організмі, через якийсь час, в порівнянні з концентрацією цього елемента в довкіллі. Сполуки накопичуються в живих істотах будь-який час, вони прийняті і накопичуються швидше чим, вони руйнуються або перетворюються. Цю інформацію потрібно враховувати при розробці технологічних схем виробництва і переробки важких металів.

У цьому томі підручника наведені відомості про основні властивості, застосування, споживання і сировинні ресурси свинцю і цинку. Наведені сучасні способи переробки рудної сировини. Описана технологія виробництва, розглянуті технологічні схеми пірометалургійних і гідрометалургійних методів, представлені схеми конструкцій металургійних агрегатів і основного устаткування.

При викладенні матеріалу авторами за основу було взято навчальний посібник відомих вчених-педагогів професорів Володимира Яковича Зайцева і Юхима Володимировича Маргуліса «Металургія свинцю і цинку».

Колектив авторів виносить щире подяку співробітникам кафедри металургії кольорових металів Ізабеллі Марківні Сидоренко і Світлані Яківні Москаленко за велику допомогу при підготовці підручника до друку.

Як при всякій роботі, у даній праці, природно, не вдалося уникнути недоліків, тому автори будуть вдячні за всі зауваження й побажання, які можна направити за адресою: 690006, Україна, м.Запоріжжя, пр. Леніна, 226, Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії кольорових металів.

1 МЕТАЛУРГІЯ СВИНЦЮ

1.1 Загальні відомості

1.1.1 Основні властивості свинцю

Свинець – елемент головної підгрупи четвертої групи, шосто-го періоду періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва. Позначається символом Pb (лат. Plumbum), має порядковий номер 82. Свинець (CAS-номер: 7439-92-1) – важкий, м'який, ковкий, легкоплавкий метал сірого кольору. Механічні і фізико-хімічні властивості свинцю сильно змінюються під впливом домішок. Свинець не дуже активний хімічно. Як метал, так і його сполуки токсичні для людини.

Основні фізичні і механічні властивості свинцю:

| | |
|---|-----------------------|
| Атомна маса | 207,2 |
| Щільність при 20°C, г/см ³ | 11,34 |
| Температура, °C | |
| Плавлення | 327,4 |
| Кипіння | 1745 |
| Теплота, кДж/моль | |
| Плавлення | 4,77 |
| Випаровування | 177,8 |
| Теплопровідність, Вт/(м·К) | 35,3 |
| Молярна теплоємність, Дж/(К·моль) | 26,65 |
| Питома теплоємність, кДж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹ | 0,130 |
| Питомий електроопір при 20 °C, Ом·м | 19,2·10 ⁻⁸ |
| Межа текучості цинку, 10 ⁻⁵ МПа | 0,16 |
| Межа міцності при розтягуванні, МПа | 12... 15 |
| Відносне подовження, % | 50... 70 |
| Твердість, НВ | 4 |
| Коефіцієнт лінійного розширення, 10 ⁶ ·К ⁻¹ | 28,3 |

Свинець добре прокатується і кується, добре зварюється, піддається паянню, стійкий проти корозії. При підвищенні тиску до 2000 кг/см² свинцеву стружку можна перетворити на суцільну монолітну масу. Велика пластичність дозволяє в холодному стані прокатувати свинець в якнайтоншу фольгу. Разом з тим витягнути з нього тонкий дріт практично неможливо. Усадка свинцю при охолодженні з 600 до 326 °C складає 0,83 % об'єму.

В'язкість розплавленого свинцю помітно зменшується з підвищенням температури:

| | | | | | |
|------------------|-------|------|------|------|------|
| Температура, °С | 327,4 | 340 | 400 | 550 | 800 |
| В'язкість, мПа·с | 3,2 | 1,89 | 1,64 | 1,42 | 1,23 |

Мала в'язкість свинцю, близька до в'язкості води (1,0 мПа·с), забезпечує розплавам свинцю високі текучість і проникаючу здатність. Це викликає ускладнення при випалі свинцевих концентратів, оскільки розплавлений свинець легко просочується і руйнує цегляну кладку печі. Свинець утворює сплави майже зі всіма металами (міддю, оловом, цинком, сріблом, золотом, натрієм, вісмутом, сурмою і ін.). В більшості випадків це – евтектичні сплави, у ряді випадків свинець утворює тверді розчини і хімічні сполуки. Із залізом свинець не дає сплавів. Цю властивість використовують в металургії: рафінування чорного свинцю здійснюють в чавунних або сталевих казанах.

Гази - O_2 , SO_2 , H_2 , N_2 , CO , CO_2 – не розчиняються в свинці.

За даними Я.І. Герасимова і А.Н. Крестовнікова, реальна теплоємність свинцю при 326,8 °С рівна 7,02 кал/(г·атом); при 526,8 °С – 7,25. Залежність теплоємності твердого свинцю від температури виражається наступним рівнянням:

$$C_p = 5,97 - 4,4 \cdot 10^{-3}T + 1,61 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (\text{у інтервалі } 288,2 \dots 573,2 \text{ К}). \quad (1.1)$$

На підставі даних різних авторів по теплоємності свинцю рекомендовані для розрахунків наступні величини ентропії свинцю:

$$S_{298,15}^0 = 15,49 \pm 0,05 \text{ кал/(г·атом·град)} \quad (\text{у інтервалі } 2 \dots 298,15 \text{ К}). \quad (1.2)$$

Величини ентальпії свинцю $H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT$, отримані на підставі експериментальних даних твердого і рідкого свинцю, складають: при 300 К – 12 кал/(г·атом); при 400 К – 656; при 500 К – 1324; для рідкого свинцю: при 700 К – 3884 кал/(г·атом), при 900 К – 5318, при 1000 К – 6024 і при 1200 К – 7415. На підставі рівняння теплоємності свинцю в різних фазових станах зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу представлено рівнянням

$$Pb_{ж}=Pb_{г}: \Delta G^\circ = 45743 + 4,215 \cdot T \cdot \lg T - 36,53 \cdot T, \quad (1.3)$$

$$\Delta G_{2017}^0 = 523 \text{ кал.} \quad (1.4)$$

До основних хімічних властивостей свинцю можна віднести наступні.

Електронна конфігурація: $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$. Відомо чотири стійкі ізотопи свинцю: ^{204}Pb - з атомною масою 204,0363; ^{206}Pb - 206,03872; ^{207}Pb - 207,04050; ^{208}Pb - 208,0416. У більшості хімічних сполук свинець проявляє валентність 2^+ . Також проявляє валентність 4^+ . Сполуки чотиривалентного свинцю значно менш стійкі.

Для свинцю характерна значна контрастність в його хімічних властивостях порівняно з такими металами, як мідь, олово, цинк.

У електрохімічному ряду напруги свинець стоїть безпосередньо перед воднем. Нормальні електродні потенціали рівні: $-0,126 \text{ В}$ для $\text{Pb}=\text{Pb}^{2+}+2e$ і $+0,65 \text{ В}$ для $\text{Pb}=\text{Pb}^{4+}+4e$. Проте свинець не витісняє водень з розбавленої соляної і сірчаної кислот, унаслідок перенапруження H_2 на Pb , а також утворення на поверхні металу захисних плівок важко-розчинних PbCl_2 і PbSO_4 . Концентровані H_2SO_4 і HCl при нагріванні діють на Pb , причому виходять розчинні комплексні сполуки складу $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ і $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$. Азотна HNO_3 , оцтова CH_3COOH , а також деякі органічних кислоти (наприклад, лимонна $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) розчиняють свинець з утворенням солей Pb (II). До кращих розчинників свинцю також відносяться розбавлена азотна кислота, кремне-фтористо-воднева кислота H_2SiF_6 , боро-фтористо-воднева кислота HBF_4 , сульфоамінова кислота HSO_3NH_2 і розчин азотнокислого срібла AgNO_3 .

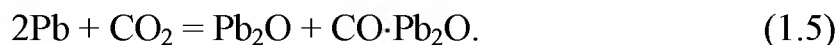
За розчинністю у воді солі діляться на розчинні (ацетат, нітрат і хлорат свинцю), малорозчинні (хлорид і фторид) і нерозчинні (сульфат, карбонат, хромат, фосфат, молібдат і сульфід).

Свинець, так само як і його гідроксид, розчиняється в лугах, при цьому утворюються плюмбїт-іони. Всі розчинні сполуки свинцю отруйні. Занурений у воду, свинець окислюється слабо, але в той же час активний руйнується під дією вологого повітря.

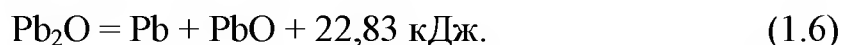
На повітрі швидко покривається тонким шаром оксиду, що захищає його від подальшого окислення. У сухому повітрі свинець майже не змінюється. З-за шару оксиду, яким метал покритий на повітрі, виявляється стійкість до дії розчинників.

При нагріванні або плавленні на повітрі свинець легко окислюється. При тривалому нагріванні розплавленого свинцю на повітрі в інтервалі 330...450 °С глет PbO, що утворюється, перетворюється на Pb₂O₃, а в інтервалі 450...470 °С – в свинцевий сурик Pb₃O₄.

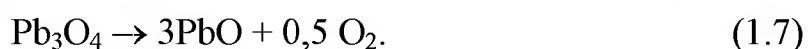
У присутності води на повітрі свинець реагує з утворенням кристалічної сполуки складу 2PbCO₃·PbO·H₂O, розчинність якої у воді від 0,6 до 0,8 мг/л. Для свинцю характерне існування ряду оксидів: Pb₂O, PbO, Pb₂O₃, Pb₃O₄, PbO₂. Отримання трьох останніх можливо при окисленні свинцю, а двох нижчих оксидів - у спеціальних умовах. Оксид Pb₂O можна отримати шляхом часткового відновлення PbO при температурі 220 °С. Він утворюється також при нагріванні металевого свинцю в атмосфері вуглекислоти за схемою



При нагріванні до 375°С він стійкий, проте при нагріванні до вищої температури розкладається з утворенням оксиду і металевого свинцю:



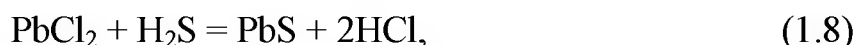
Оксид свинцю PbO (глет) утворюється при нагріванні рідкого свинцю в інтервалі температур від 350 до 800 °С в атмосфері повітря або кисню, при цьому виходить твердий оксид. Якщо рідкий свинець окислюється при 883 °С, то цей оксид свинцю при охолодженні кристалізується у вигляді двох кристалічних модифікацій (жовтої і червоної), залежно від швидкості охолодження (жовта - при швидкому, червона - при повільному). При тривалому окисленні оксиду свинцю в атмосфері повітря при 350...450 °С він окислюється до Pb₂O₃. При вищих температурах (450...470 °С) окислення йде до Pb₃O₄. При подальшому підвищенні температури як Pb₂O₃, так и Pb₃O₄ розкладаються з отриманням глету за схемою



Вищий оксид PbO₂ стійкий лише при низьких температурах (нижче 280°С), а при вищих температурах розкладається з отриманням оксидів змінного складу.

Зі всіх оксидів свинцю найбільше значення для металургії має глет, єдино стійкий оксид свинцю.

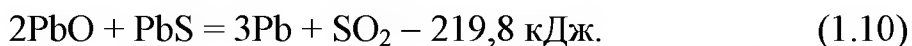
Сульфід свинцю PbS можна отримати при нагріванні сірки зі свинцем. Сульфід отримують також пропусканням сірководню у розчини солей Pb (II):



Сульфід свинцю PbS зустрічається в природі у вигляді мінералу галеніту (свинцевий блиск). Щільність його складає 7230...7590 кг/м³. Температура плавлення рівна 1114 °С, кипіння – 1281 °С.

У розплавленому стані сульфід свинцю рідкотекучий і легко проникає в пори вогнетривів. При нагріванні на повітрі PbS окислюється, утворюючи PbO і PbSO₄. Окислення починається при 100...150 °С і енергійно протікає при 400...500 °С.

При нагріванні суміші галеніту з глетом в певних умовах відбувається реакція, використовувана при виплавці свинцю реакційним способом:



З металами, що володіють великою спорідненістю до сірки (Mn, Cu, Fe, Sn, Zn), галеніт взаємодіє, сульфідуючи їх:



На цій властивості PbS заснований процес осадової плавки, здійснюваної при температурі вище 1000 °С. З сульфідами інших металів PbS утворює сплави - штейни. Сірчистий свинець взаємодіє з концентрованими розчинами азотної, соляної і сірчаної кислот, а також з водним розчином FeCl₃. Свинець, глет і галеніт вельми летучі (таблиця 1.1)

Летючість свинцю і його сполук приводить до втрат його в металургійному виробництві, що обумовлює необхідність організації на свинцевих заводах досконалої системи пиловловлювання. Це необхідно також для оберігання від отруєння парами свинцю і його сполуками обслуговуючого персоналу заводів і населення, що проживає поблизу заводів.

Таблиця 1.1 – Летучість свинцю і його сполук.

| Сполуки | Пружність пари, кПа, при температурі, °С | | | | | | |
|---------|--|------|------|------|------|-------|-------|
| | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1281 | 1472 |
| Pb | 0,013 | 0,05 | 0,23 | 1,0 | 3,0 | 7,0 | 27,0 |
| PbO | 0,04 | 0,12 | 0,5 | 1,9 | 6,7 | 16,0 | 100,0 |
| PbS | 0,2 | 0,5 | 2,5 | 12,0 | 40,0 | 100,0 | – |

Сполуки свинцю з хлором, фтором і бромом – галогеніди виходять при взаємодії свинцю з газоподібними галогенами. Відомо по дві сполуки свинцю з хлором ($PbCl_2$ і $PbCl_4$) і фтором (PbF_2 і PbF_4). Йодит свинцю PbI_2 існує в двох модифікаціях, що мають гексагональну будову.

З точки зору фізіологічної дії свинець і його сполуки токсичні. Потрапляючи в організм, свинець накопичується в кістках, викликаючи їх руйнування. Гранично-допустима концентрація (ГДК) в атмосферному повітрі сполук свинцю $0,003 \text{ мг/м}^3$, у воді - $0,03 \text{ мг/л}$, ґрунті - $20,0 \text{ мг/кг}$. Щорічний викид свинцю в світовий океан 430...650 тисяч тон.

1.1.2 Двокомпонентні діаграми стану свинцю з іншими елементами

У головних рудних мінералах свинець асоціює з сіркою. Діаграму стану системи Pb-S наведено на рис. 1.1.

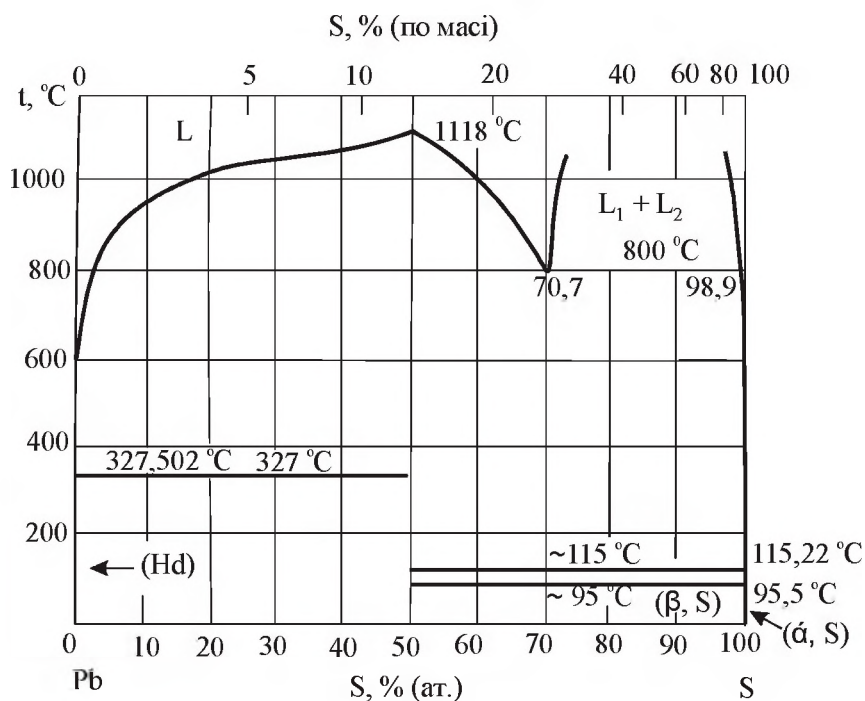


Рисунок 1.1 – Діаграма стану системи Pb-S

Встановлено утворення однієї сполуки PbS, що плавиться конгруентно при 1118 °С. При температурі 800 °С в інтервалі концентрацій сірки 70,7...98,9 % (ат.) утворюється монотектичне перетворення, проте металографічно розшарування не спостерігається з-за можливого "відпалу" структури за участю легкоплавкого компонента Pb. Дані про розчинність сірки в рідкому свинці наведені нижче:

| | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Температура, °С | 925 | 900 | 850 | 750 | 700 | 650 | 600 | 550 | 500 | 450 |
| Розчинність, S % (ат.) | 7,6 | 6,25 | 4,25 | 1,85 | 1,10 | 0,59 | 0,33 | 0,16 | 0,08 | 0,03 |

Розчинність сірки в свинці при температурі 300 °С не перевищує $6 \cdot 10^{-4}$ % (ат.). Евтектична крапка при температурі реакції 327 °С містить 0,0017 % (ат.) сірки. Структура сполуки PbS відноситься до типу NaCl, $a = 0,5931$ нм. З газової фази конденсується аморфний субстрат, що кристалізується при температурі 135 °С в тій же решітці з параметром $a=0,597$ нм. При тиску 2,4 ГПа ідентифікована ромбоєдрична модифікація PbS із структурою типу SnS.

При взаємодії свинцю і пари сірки вже при температурі вище 300 °С утворюється сірчистий свинець. Сіра мало розчинна в свинці при температурі його плавлення. Розчинність сірки в твердому свинці менше 0,0001 %. Сірчистий свинець може розчинятися при високих температурах в металевому свинці. З діаграми видно, що вже у присутності незначних кількостей сірки структура сплаву повинна складатися з гетерогенної суміші кристалів свинцю і його сульфиду. Сплави з вмістом сірки 4...10 % при температурі біля 1040 °С розкладаються на два рідких шари.

Кожна стадія пірометалургійної технології одержання свинцю супроводжується взаємодією його з киснем. Узагальнену діаграму стану системи Pb-O, за даними довідника Ф.А. Шанка і оглядової роботи Н.Р. Wriedt, представлено на рис. 1.2.

У цій системі встановлено, що оксид PbO плавиться конгруентно при 887 °С. Інші оксиди при підвищенні температури розкладаються: температура розкладання залежить від тиску кисню в межах 0,1...1000 МПа. Изобари кисню показані на рис. 1.2 штриховими лініями. За даними Н.Р. Wriedt, розчинність кисню в свинці при 540 °С складає 0,013 % (ат.), а при 872 - 0,85 % (ат.).

У зв'язку з тим, що в склад майже більшості сплавів на свинцевій основі (окрім кальцієвих бабітів) як основний компонент входить сурма, нижче коротко представлені її властивості.

Сурма – сріблясто-білий метал з голубуватим відливом. Сурма високої чистоти марок Су2 і вище (> 98,8 % Sb) має зірчасту поверхню. На повітрі сурма не змінюється, при нагріванні досить енергійно окислюється, легко з'єднується з сіркою і галоїдами, не розчиняється в розбавлених кислотах. Атомний маса сурми 121,76; решітка ромбо-гексагональна з параметрами $a_0=4,4974 \text{ \AA}$; $c_0=57,06$. Щільність сурми при 20 °С - 6620 кг/м³. Температура плавлення сурми – 630,5 °С, температура кипіння – 1635 °С, прихована теплота плавлення 160,19 кДж/кг, випаровування - 1503,06 кДж/кг.

Сурма – дуже крихкий метал: вона розсипається в порошок від легких ударів. Тимчасовий опір розриву при розтягуванні 5010 Н/мм², відносне подовження і відносне звуження рівне нулю; твердість за Брінелем 300 Н/мм².

Діаграма стану системи Pb-Sb збудована на основі узагальнення великої кількості експериментальних даних (рис. 1.3) з використанням термодинамічних розрахунків.

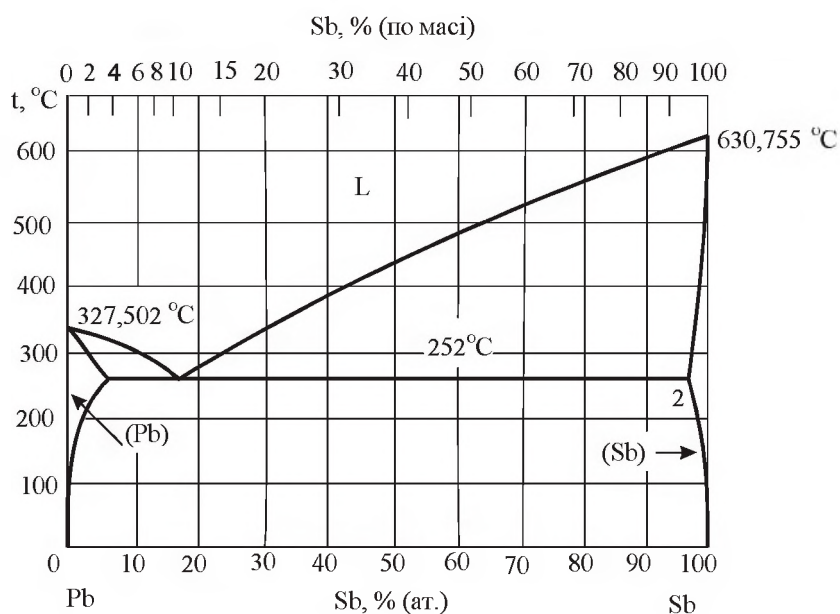


Рисунок 1.3 – Діаграма стану Pb-Sb

Максимальна розчинність свинцю в сурмі при евтектичній температурі 252 °С складає 2,0 % (ат.); розчинність сурми в свинці - 5,8 % (ат.). Достатньо повно вивчено вплив тиску на положення фа-

зових меж в системі Pb-Sb. Температура евтектики при тиску 2,39 ГПа досягає 323 °С; залежність температури евтектичної кристалізації від тиску в системі може бути представлена залежністю

$$t = 251 + 4,04p - 0,0433p^2, \quad (1.12)$$

де t - температура, °С; p - тиск, ГПа.

Сурма і свинець володіють повною взаємною розчинністю в розплавленому стані і при охолодженні утворюють евтектичні сплави. Діаграма стану системи Pb-Sn наведена у розділі 3 (див. рис. 3.13). У цьому розділі відмітимо лише, що розчинність Pb в Sn при температурі 600 °С не перевищує 0,09 % (ат.), а розчинність Sn в Pb не перевищує 0,023 % (ат.).

Діаграма стану системи Pb-Sn (рис. 1.4) наведена за наслідками вимірювання електроопору.

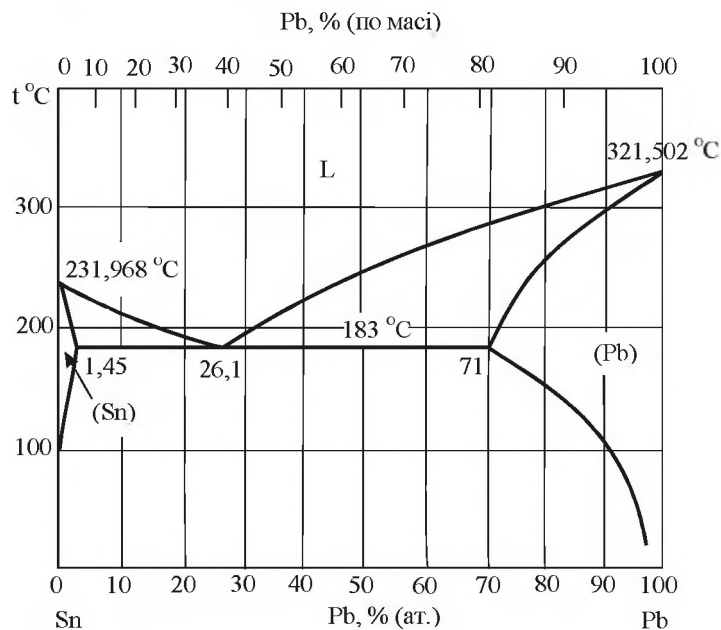


Рисунок 1.4 – Діаграма стану системи Pb-Sn

Розчинність Sn в Pb при різних температурах становить:

| | | | | | |
|-------------------------|------|-------|------|------|---------|
| Температура, °С | 173 | 145,5 | 124 | 97,5 | 70...80 |
| Розчинність, Sn % (ат.) | 26,4 | 17,7 | 12,8 | 8,4 | 5,1 |

Екстраполяцією цих значень до температури евтектичної кристалізації набуто значення максимальної розчинності олова в свинці, рівне 29,0 % (ат.) олова. При температурах нижче 70...80 °С на підставі результатів вимірювань прихованої теплоти перетворень визначена розчинність олова в твердому свинці:

| | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Температура, °C | 75 | 50 | 25 | 0 |
| Розчинність, Sn % (ат.) | 7,7 | 3,3 | 2,2 | 1,4 |

Розчинність свинцю в олові при евтектичній температурі складає 1,45 % (ат.). Дані термодинамічного розрахунку добре узгоджуються з представленими на рисунку фазовими рівновагами в системі Pb-Sn.

Як видно з рис.1.4, у рідкому стані свинець і олово мають повну взаємну розчинність. Олово зі свинцем не утворює хімічних сполук. З діаграми також видно, що в системі свинець-олово при температурі 183 °C є евтектика з вмістом свинцю 26,1 %.

Діаграма стану системи Pb-Bi (рис. 1.5) побудована на підставі результатів ДТА, мікроструктурного, рентгенівських фазового і структурного аналізів, вимірювання електроопору і термо-ЕРС.

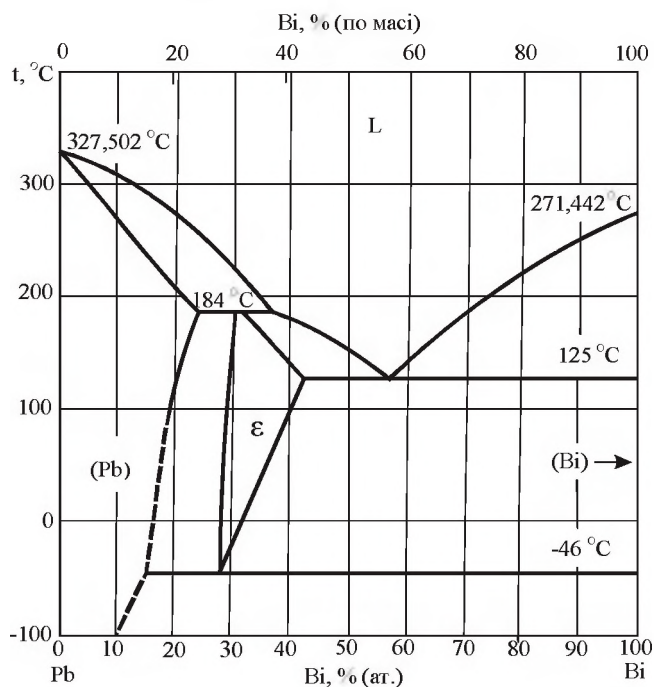


Рисунок 1.5 – Діаграма стану системи Pb-Bi

Розчинність Bi в Pb залежить від температури. Максимальне значення - 24 % (ат.) Bi при температурі перитектики 184 °C, 15 % - при температурі 50 °C. Фаза ε утворюється по перитектичній реакції $Bi+Pb \leftrightarrow \epsilon$ при температурі 184 °C і евтектоїдно розпадається на (Bi) і (Pb) при температурі - 46 °C. Між ε-фазою і (Bi) кристалізується евтектика при температурі 125 °C і вмістом 56 % (ат.) Bi.

Нижче надано відомості про склад і структуру проміжних фаз, виявлених в системі Pb-Bi при підвищеному тиску (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Кристалічна структура сполук системи Ві-Рв

| З'єднання | Прототип | Символ Пірсона, пр.гр. | Параметри решітки, нм | | |
|--|----------|---------------------------|-----------------------|-------|-------|
| | | | a | b | c |
| ВіРв ^{*)} | – | – | 0,9931 | – | 1,499 |
| Ві ₅ Рв ₃ | α-La | hP4, P6 ₃ /mmc | 0,345 | – | 1,130 |
| Ві ₇ Рв ₃ ^{**)} | – | – | 0,560 | 0,574 | 0,600 |
| Ві ₇ Рв ^{**))} | – | – | 0,635 | 0,616 | 0,313 |

^{*)} Тетрагональна сингонія; ^{**))} Ромбічна сингонія

У системі Рв-As (свинець-миш'як) хімічні сполуки не утворюються. Свинець з миш'яком в твердому стані не утворює розчинів (рис. 1.6).

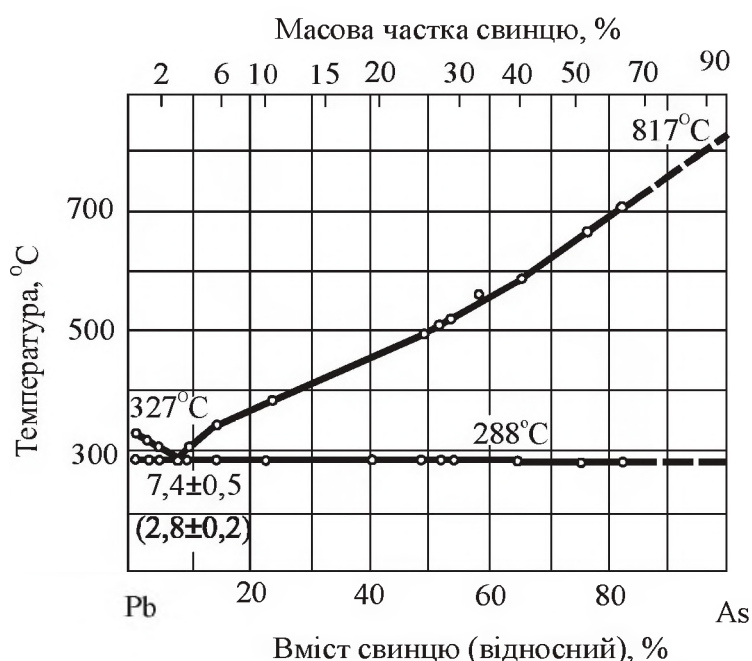


Рисунок 1.6 – Діаграма стану системи Рв-As

Система свинець-миш'як має евтектику при 3 % вмісту миш'яку і температурі 288 °C.

1.1.3 Вплив домішок на властивості свинцю

На даний час випускають сім марок свинцю, хімічний склад яких і зразкове призначення за ДСТУ 3778-98 наведені в табл. 1.3.

Домішки сурми, миш'яку, олова, кадмію, знижують температуру плавлення свинцю (табл.1.4), підвищують твердість і знижують його пластичність (рис. 1.7). Натрій, кальцій і магній різко підвищують міцність і твердість свинцю. Барій і літій підвищують твердість, а кадмій, телур – твердість і опір втомі свинцю.

Таблиця 1.3 – Марки свинцю, їх хімічний склад і призначення (згідно ГОСТ 3778-98)

| Марка | Хімічний склад | | | | | | | | | | | Зразкове призначення |
|-------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--|
| | Pb | Ag | Cu | Zn | Bi | As | Sn | Sb | Fe | Mg,Ca,Na | Усього | |
| C0 | 99,992 | $3 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $8 \cdot 10^{-3}$ | Для акумуляторної промисловості; для матричних пластин поліграфічної промисловості. |
| C1c | 99,99 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | Для акумуляторів, сурику, глету і виробництва устаткування спеціального призначення |
| C1 | 99,985 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $15 \cdot 10^{-3}$ | Для хімічної промисловості: ролі, листи і труби |
| C2c | 99,97 | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | Для хімічної промисловості: ролі, листи і труби |
| C2 | 99,95 | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | 1,10 | $3 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | |
| C3 | 99,90 | $2 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-1}$ | Для припоїв, бабітів марки БН, Б16, Б6 і БТ, кабельних оболонок, друкарських сплавів і дробу |
| C3c | 99,50 | $1 \cdot 10^{-2}$ | $9 \cdot 10^{-2}$ | $7 \cdot 10^{-2}$ | 1,15 | $5 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-1}$ | $2 \cdot 10^{-1}$ | $2 \cdot 10^{-1}$ | – | $5 \cdot 10^{-1}$ | |

Вміст миш'яку в сплавах навіть в невеликих кількостях робить свинцеві сплави твердими і крихкими.

Наявність домішок підвищує міцність свинцю. Найбільш високий тимчасовий опір при розтягуванні рівний 23 Н/мм^2 (при подовженні 30 %).

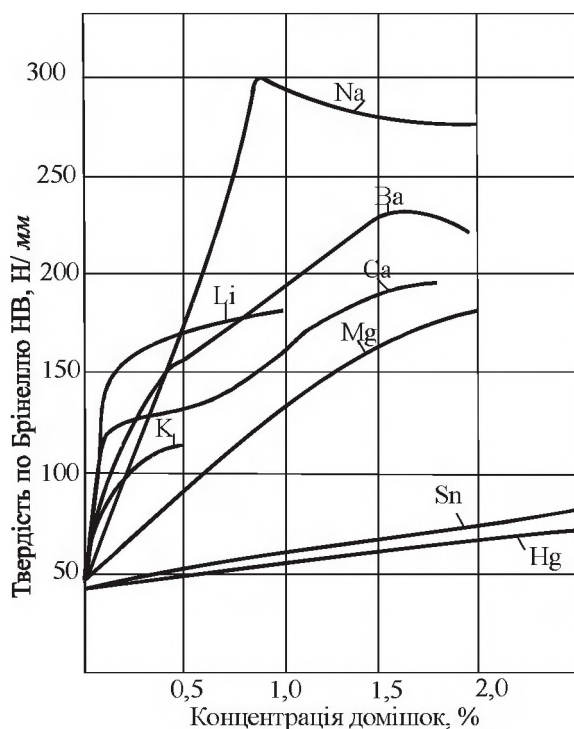


Рисунок 1.7 – Вплив різних домішок на твердість свинцю

Таблиця 1.4 – Евтектичні сплави на основі свинцю

| Масова частка в евтектиці, % | | | | | | | Температура плавлення, К |
|------------------------------|-----|----|-----|------|----|----|--------------------------|
| Pb | Cu | Cd | Sb | Sn | Bi | Ca | |
| 99,8 | 0,2 | – | – | – | – | – | 327 |
| 79 | – | 21 | – | – | – | – | 249 |
| 87 | – | – | 13 | – | – | – | 247 |
| 36 | – | – | – | 64 | – | – | 181 |
| 44 | – | – | – | – | 56 | – | 125 |
| 41,9 | – | – | 3,6 | 54,5 | – | – | 181 |
| 32 | – | 18 | – | 50 | – | – | 145 |
| 32 | – | – | – | 16 | 52 | – | 96 |
| 26,3 | – | 10 | – | 13,3 | 50 | – | 70 |
| 90,0 | – | – | – | – | – | 10 | 626 |

Вісмут і цинк знижують кислототривкість свинцю. Натрій, кальцій і магній знижують його хімічну стійкість. Мідь та сурма збільшують стійкість свинцю проти дії сірчаної кислоти.

Підприємства, які переробляють вторинну сировину, випускають в основному сурм'янистий свинець марок ССу1...ССу4, ССуА та ін. (ГОСТ 1292-81).

Присадка сурми до свинцю значно підвищує твердість сплаву, механічну міцність (рис.1.8), покращує ливарні властивості сплаву, зменшує усадку. З підвищенням вмісту сурми в'язкість і ковкість сплаву падають, знижується також його електропровідність. Свинцево-сурм'янисті сплави володіють властивістю «старіння».

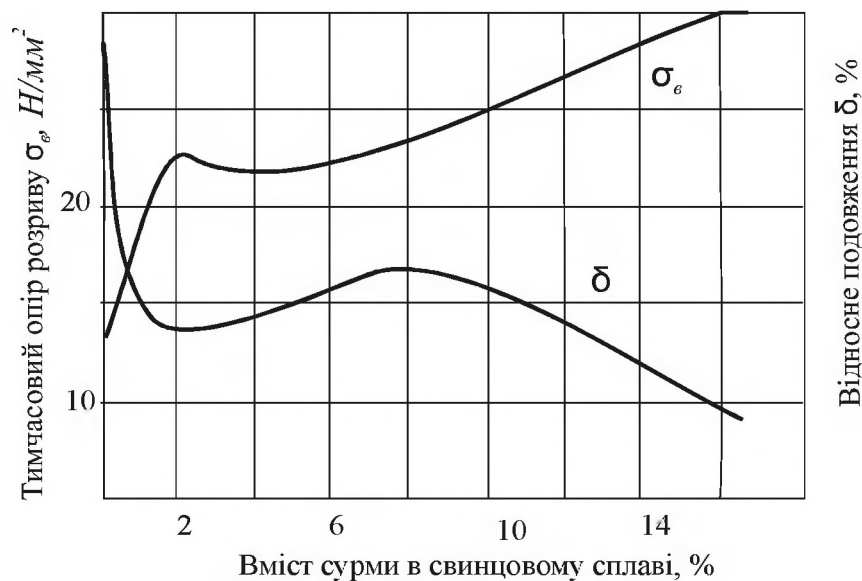


Рисунок 1.8 – Зміна механічних властивостей сплаву Pb-Sb від кількості сурми

Сурма застосовується головним чином для приготування сплавів на свинцевій основі для решіток акумуляторів, листів, труб, кабельних оболонок, корозійностійких конструкцій хімічних і електрохімічних виробництв та іншого.

Присадка сурми до сплавів, що містять свинець і олово, додає їм високі антифрикційні властивості: сурма підвищує міцність пластичної основи антифрикційного сплаву і входить до складу твердих кристалів сплаву, що несуть навантаження від валу і забезпечують низький коефіцієнт тертя. Разом з виробництвом олов'яних і олов'яно-свинцевих бабітів сурма широко застосовується для приготування друкарських і інших легкоплавких сплавів. У хімічній промисловості сурма використовується у виробництві емалей фарб і наповнювачів.

1.1.4 Застосування свинцю у промисловості

Свинець широко використовується для виробництва кислотних акумуляторів, електричних кабелів, у військовій промисловості. У свинець, що йде на покриття кабелів великої міцності, для збільшення опору корозії, додають 3 % олова або 0,51 % сурми (іноді замість олова вводять 0,03...0,04 % кальцію). Для виготовлення акумуляторних батарей застосовується сплав свинцю, який містить 2,0...7,5 % сурми.

Свинець добре сплавляється з багатьма металами. Він входить до складу багатьох сплавів: для підшипників (бабіти), свинцево-олов'яних припоїв, друкарського сплаву та ін. Свинцеві бабіти містять сурму, олово, кальцій, натрій, магній, нікель та ін. Друкарський сплав містить від 72 до 93 % свинцю, від 3 до 10 % олова, і від 4 до 18 % сурми.

Свинцеві припої – це легкоплавкі сплави на основі свинцю і олова. Температура плавлення припоїв залежить від співвідношення компонентів сплаву. Сплав, що містить 25 % олова, має температуру плавлення 260 °С. Найбільш поширений припій містить 70 % Pb і 30 % Sn. Свинець входить до складу легкоплавких багатокомпонентних сплавів (Pb, Sn, Cd, Bi, In, Ag і ін.) з температурою плавлення нижче температури кипіння води. Ці сплави застосовуються в датчиках (протипожежні, перевантажувальні і т.п.).

Свинцева фольга (одинарна або свинцево-олов'яна) застосовується для захисту від світла і вологи. Товщина свинцевої фольги коливається від 0,025 до 0,0125 мм. У хімічній промисловості свинець знаходить застосування у вигляді листів і труб. Камери і башти у виробництві сірчаної кислоти футеруються листовим свинцем.

Трубопроводи зі свинцю застосовуються для транспортування агресивних рідин. Завдяки пластичності свинцеві листи застосовуються для покриття залізних, мідних і інших деталей, футеровки ванн електролізу міді, цинку і інших металів.

Свинець добре поглинає гамма-промені і використовується для захисту від гамма-випромінювання при роботі з радіоактивними речовинами і рентгенівським випромінюванням.

Сполуки свинцю знаходять застосування в лакофарбній, керамічній, скляній, гумовій, нафтопереробній і інших галузях промисловості.

Свинцевий глет - жовтий порошок оксиду свинцю PbO_2 застосовують для заповнення вічок акумуляторних пластин, при виробленні деяких сортів свинцевого скла. На його основі виробляються багато резервних хімічних джерел струму, наприклад — свинцево-хлорний елемент, свинцево-плавиковий елемент та ін.

Свинцевий сурик Pb_3O_4 – речовина яскраво-червоного кольору, застосовується для приготування масляної червоної фарби, що захищає залізни і сталеві конструкції від корозії. Окрім захисту корпусів морських судів він інколи використовується для нанесення попереднього шару при фарбуванні залізних предметів.

Двооксид свинцю PbO_2 – окислювач, застосовується також при виробництві акумуляторів.

Свинцеві білила - основний карбонат свинцю $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, щільний білий порошок, виходить зі свинцю на повітрі під дією вуглекислого газу і оцтової кислоти, стійкий до дії світла і вологи. Застосовують для забарвлення судів і ін.

Тетраетилсвинець $Pb(C_2H_5)_4$ – поширений антидетонатор для моторних палив.

Нітрат свинцю $Pb(NO_3)_2$ застосовується для виробництва потужних сумішевих вибухових речовин.

Азид свинцю $Pb(N_3)_2$ застосовується як найбільш широкоживаний детонатор (вибухова речовина, що ініціює).

Телурід свинцю $PbTe$ широко застосовується як термоелектричний матеріал (термоЕРС=350 мкВ/К), найшироковживаємий матеріал у виробництві термоелектрогенераторів і термоелектричних холодильників.

Фторид свинцю PbF_2 самотійно, а також спільно з фторидом вісмуту, міді, срібла застосовується як катодний матеріал в хімічних джерелах струму.

Вісмутит свинцю $PbBiO_3$, **сульфід свинцю** PbS , **іодид свинцю** PbI_2 застосовуються як катодний матеріал в літєвих акумуляторних батареях.

Хлорид свинцю $PbCl_2$ знаходить вживання як катодний матеріал в резервних джерелах струму.

Арсенат $Pb_3(AsO_4)_2$ і **арсеніт свинцю** $Pb_3(AsO_3)_2$ застосовують в технології інсектицидів для знищення комах – шкідників сільськогосподарства.

Широкого вживання в медицині свинець не отримав з-за своєї високої токсичності. Використовується лише $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, або **свинцева вода**, для примочок від садна.

1.1.5 Світове споживання свинцю

Свинець, як і алюміній, мідь, цинк, нікель відноситься до великотоннажних кольорових металів. З них найшвидше рецикльованим металом у виробках (з коротким життєвим циклом) є свинець. Значна кількість свинцю повертається в промисловість у вигляді лому акумуляторів і кабельного лому. Зі всього об'єму виробленого металу з руд виплавляється лише біля 40 %. Це обумовлено тим, що при виробництві свинцю активно використовують вторинні ресурси, доля яких на ряду ринків досягає 60...70 %.

Про значення свинцю в сучасній промисловості можна судити по тому різноманіттю областей, в яких цей метал знаходить застосування. Свинець і його сплави широко застосовуються в різних деталях і виробках в автотракторній, електротехнічній, хімічній, радіоелектронній і інших галузях промисловості. Основним напрямом використання свинцю в промисловості є виготовлення акумуляторів, оболонки кабелю, виробництво фарбників і сплавів (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 – Структура споживання свинцю за напрямами використання, %

| | |
|--------------------------|----|
| Виробництво акумуляторів | 65 |
| Виробництво кабелю | 18 |
| Виробництво бабів | 12 |
| Виробництво припоїв | 2 |
| Інші | 2 |

Як видно з таблиці, перше місце у споживанні свинцю (~ 65 % його сумарного споживання) займає акумуляторне виробництво. Розвиток авто- і авіабудування, електрифікація залізниць і внутрі-

шніозаводського транспорту, радіо, будівництво підводних човнів стимулюють зростання виробництва акумуляторних батарей.

Друге місце у споживанні свинцю (~18 %) займає кабельне виробництво.

У виробництві рафінованого свинцю перше місце належить США -23,1 %, потім йдуть Великобританія - 9,7 %, Китай - 7,9 %, ФРН - 5,8 %, Франція - 5,5 %, Японія - 5,3 %, Канада - 5,2 %, Австралія - 4,3 % і Мексика -4 %. Країнами – лідерами, що виробляють понад 100 тис. т металевого свинцю, є США, Китай, Великобританія, Німеччина Японія, Франція, Мексика, Канада, Австралія, Південна Корея, Італія і Перу. На їх частку доводиться біля трьох чвертей світового виробництва всього рафінованого свинцю.

Найбільшою сферою споживання свинцю є виробництво акумуляторних батарей. У цій сфері в 1994-1995 рр. спостерігалися найбільш високі темпи зростання попиту на цей метал (по 3,6 % на рік). Переважаюча частина світового споживання доводиться на промислово розвинені країни (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – Виробництво і споживання свинцю рафінованого

| Країна | 1995 р. | 1996 р. | 1997 р. | 1998 р. | 1999 р. | 2000 р. |
|---------------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Виробництво, тис. т | | | | | |
| Європа | 1815 | 1826 | 1849 | 1860 | 1831 | 1930 |
| Америка | 2062 | 2122 | 2174 | 2204 | 2115 | 2180 |
| Азія | 1382 | 1528 | 1632 | 1723 | 1790 | 1900 |
| Африка | 140 | 131 | 126 | 132 | 118 | 120 |
| Австралія і Океанія | 238 | 234 | 235 | 206 | 287 | 300 |
| Всього | 5637 | 5841 | 6009 | 6123 | 6141 | 6450 |
| | Споживання, тис. т | | | | | |
| Європа | 1897 | 1954 | 1817 | 1890 | - | - |
| Америка | 1882 | 2056 | 2043 | 2098 | 2196 | 2250 |
| Азія | 1691 | 1788 | 1859 | 1766 | 1656 | 1700 |
| Африка | 92 | 120 | 114 | 130 | 104 | 100 |
| Австралія і Океанія | 82 | 74 | 73 | 72 | 63 | 50 |
| Всього | 5644 | 5992 | 5906 | 5959 | 5955 | 6100 |

В 2000 році за загальним об'ємом світового споживання кольорових металів свинець посів четверте місце (~ 11 %) після алюмінію (40), міді (26), цинку (16). Найбільш крупними країнами-

споживачами кольорових металів є (млн. т на рік): США – 12,5, Китай – 6,8, Японія – 5,0, Німеччина – 3,9. Світове споживання кольорових металів на душу населення в середньому складає 9 кг, а в передових країнах досягає – 35...48 кг. Загальний об'єм світового споживання кольорових металів в 2005 році складає порядку 60...65 млн. т, що відповідатиме споживанню на рівні 10 кг на душу населення.

Вжиток металу в Америці і Європі більш менш рівномірний, тоді як на долю Африки і Океанії доводиться лише біля 1,5 % світового вжитку свинцю, а на долю Азії - близько 50 %. Як кінцевий продукт свинець знайшов своє вживання в основному у високорозвинених країнах (оскільки в цих країнах високе виробництво автотранспорту, на акумулятори для якого свинець якраз і використовується). Так на країни Америки і Європи доводиться приблизно по 2 млн. тон свинцю на рік, а Азії - 4 млн. тон. Проте динаміка зростання вжитку в цих географічних зонах різна. Так, якщо за останніх 5 років, використання свинцю в країнах Азії збільшилося майже удвічі (що супроводжувалося бурхливим економічним зростанням в цьому регіоні), то в країнах Америки максимум вжитку металу припав на 1999 рік, після чого вжиток металу в регіоні навіть дещо знизилося.

За даними International Lead and Zinc Study Group (ILZSG), виробництво рафінованого свинцю в світі за 2009 рік виросло на 2 %, склавши 8,827 млн. тон. При цьому вжиток виріс до 8,756 млн. тон проти 8,649 млн. тон в 2008 році, тобто на 1,2 %. За даними того же джерела, країни - найбільші споживачі свинцю в 2004 році, млн. тон: Китай (1,770), ЄС (1,553), США (1,273), Південна Корея (0,286).

У наслідок світової кризи ринок свинцю, як і інших металів, з кінця 2008 – початку 2009 року почало лихоманити. За даними ILZSG, за рахунок скорочення попиту надлишок свинцю на світовому ринку в 2009 році склав приблизно 50 тис. т. Ситуація почала покращуватись з кінця 2009 року. Загальний обсяг виробництва свинцю за перші 4 місяці 2010 року склав 2,841 млн. т (+2,3% у річному численні) завдяки збільшенню його виробництва в Канаді, Китаї, Германії, Японії, Мексиці і США.

Змінення середньорічних цін на свинець в злитках (марка С1) на Лондонській біржі металів (ЛБМ) з 2001 до 2007 року наведено на рис. 1.9.

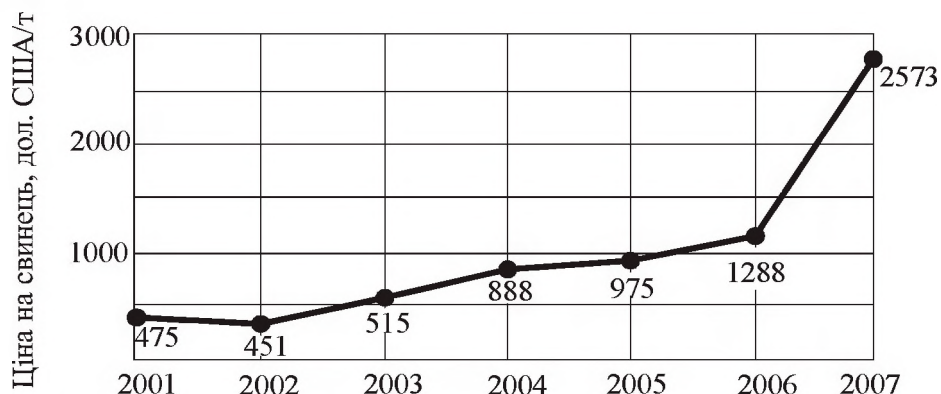


Рисунок 1.9 – Динаміка середньорічних цін на свинець з негайним постачанням на ЛБМ в 2001...2007 рр., дол. США/т

Згідно з прогнозами аналітиків банку Standard Chartered в 2010 році вартість свинцю складе в середньому 2100 дол./тон. Це на 13 % менше в порівнянні з ранішими чеканнями експертів. Раніше старший менеджер групи кольорових металів CRU Group Поль Робінсон заявив, що перспективи світового ринку кольорових металів цього року виглядають вельми оптимістично. Свою думку він пояснив тим, що ціни на метали в 2010 році зростають, попит на ринках, що розвиваються, відновлюється, а складські запаси більше не збільшуються. За його прогнозами, в 2014 році попит на ці метали в країнах, що розвиваються, складе 64 % від всього світового вжитку.

1.1.6 Рудна свинцева сировина

Кларк свинцю в земній корі в різних вивержених породах складає від $1,6 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-4}$. Свинець в природі відомий у вигляді кубічної гранецентрованої модифікації. Найбільш важливий мінерал свинцю – галеніт (PbS), зустрічається у всіх сульфідних рудах гідротермічного походження. Загальні запаси свинцю в світі на кінець XX сторіччя склали близько 200,1 млн. т. Велика частина (69,2 %) запасів доводилася на 11 країн, в кожній з яких вони перевищують 5 млн. т - це США, Австралія, Казахстан, Китай, Канада, Росія, ЮАР, Таджикистан, Індія, Іран і Північна Корея. Велика частина підтверджених світових запасів свинцю розташовуються у 68

родовищах. З них 37 крупних родовищ, з запасами більше 1 млн. тон металу; 31 - середні, із запасами 0,51 млн. тон, (рисунок 1.10).



Рисунок 1.10 – Розподіл родовищ свинцю в світі

Найбільш крупними країнами по виробництву свинцю в концентратах є Австралія (20 % світового виробництва), США (17,4 %), Китай (11,1 %), Канада (8,5 %), Перу (6,6 %) і Мексика (6,1 %).

Згідно прогнозу ILZSG, здобич свинцю у руді в світі в 2001 р. збільшилася в порівнянні з 2000 р. приблизно на 1 % - до 2,99 млн. т, в т.ч. в країнах Заходу на 1,4 % - до 2,3 млн. т. Приріст здобичі, досягнутий в основному за рахунок зростання виробництва в Австралії (на копальні «Century»), Ірландії (на копальні «Lisheen»), а також в Мексиці і Швеції. Розподіл світового виробництва свинцю в концентратах за країнами світу наведений на рисунку 1.11.

Безпосередньо у Європі рудна база розвинена слабо, тому основним виробником свинцю в світі є неєвропейські країни.

Основною сировиною для виробництва свинцю є поліметалічні руди, що містять, окрім свинцю, Zn, Cu, Fe, Cd, Bi, Te, In, Ga, Sn, Ag, Au, As, Sb, Tl, Ge і інші хімічні елементи. Стародавні цивілізації отримували свинець з руд, що виходили на поверхню. Сучасна техніка дозволяє вести розробку на значній глибині під землею, де цей метал зустрічається у формі мінералу галеніту (свинцевого блиску), що становить основу найважливіших свинцевих руд. Майже всі сучасні руди – бідні, але галенітові легше за багатьох інших поліметалічних руд обробляються і збагачуються – до вмісту 40...78 % Pb.

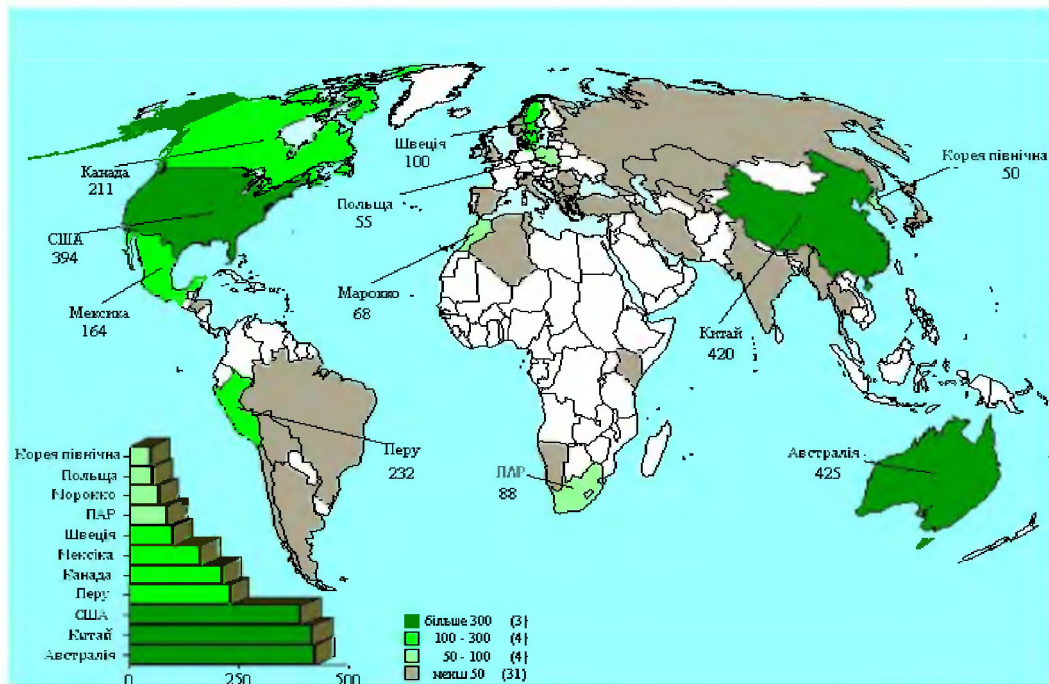


Рисунок 1.11 – Виробництво концентратів свинцю у країнах світу

Процес збагачення свинцевих руд складається з таких етапів, як сухе дроблення, мокре подрібнення, класифікація, збагачення на концентраційних столах і флотація. Методи подрібнення залежать від характеристик руди. Перед подрібненням проводиться гравітаційне розділення руди, яке дає сирий концентрат галеніту, придатний для подальшого збагачення і відділення від мінералів цинку методом флотації. Метод флотації історично і був спочатку розроблений саме для цього процесу.

Якщо основні метали (Pb, Zn, Cu, Fe) в руді представлені сульфідними мінералами, то такі руди називають сульфідними. Основні мінерали сульфідних руд: галеніт PbS (свинцевий блиск), сфалерит ZnS (цинкова обманка), халькопірит CuFeS₂, пірит FeS₂, піротин Fe_nS_{n+1}, арсенопірит FeAsS₂, аргентит Ag₂S. У сульфідних рудах не менше 85...90 % свинцю знаходиться у вигляді галеніту.

Руди, в яких свинець і інші метали знаходяться у вигляді карбонатів або сульфатів, називають окисленими. Окислені руди утворилися в зоні вивітрювання і окислення сульфідних родовищ (верхні горизонти до глибини 100...200 м).

У окислених рудах свинець міститься в основному у вигляді церуситу PbCO₃ і англезиту PbSO₄. У формі карбонатів в них знаходяться також Zn, Cu, Fe і Cd. Срібло в таких рудах переважно

представлене хлоридом AgCl . У змішаних рудах разом з мінералами вторинного походження присутні сульфідні мінерали. Частка сульфідного свинцю в змішаних рудах може змінюватися від 15 до 60 %. На даний час промислове значення мають в основному сульфідні поліметалічні руди, що залягають в карбонатних або силікатних породах.

Більше 95 % руд мають недостатньо високий вміст свинцю для їх прямої переробки на металургійному заводі, тому їх піддають збагаченню. В результаті збагачення поліметалічних руд, що містять свинець, скорочуються витрати на металургійні операції і знижується вартість кінцевого продукту металургійного виробництва - очищеного (рафінованого) свинцю. Вдосконалення процесів збагачення свинецьвмісних руд сприяє залученню до переробки все більш бідних руд.

Збагачення свинецьвмісної поліметалічної руди дозволяє не тільки виділити свинець в окремий продукт (свинцевий концентрат), придатний для подальшої металургійної переробки, але і в значній мірі відокремити його від цинку, міді і супутніх домішок.

При збагаченні поліметалічної сировини прагнуть вивести свинець, цинк, мідь і інші компоненти руди в самостійні концентрати, відповідні вимогам технології їх подальшої металургійної переробки. Загальне витягування свинцю з руди на збагачувальній фабриці складає 83...94 % залежно від вмісту і форми знаходження в ній свинцю. Витягування свинцю в однойменний (свинцевий) концентрат декілька нижче (75...88 %) у зв'язку з тим, що частина свинцю переходить при збагаченні в різнойменні концентрати (цинковий, мідний, піритовий, баритовий і т. п.) Ефективність сучасних процесів металургійної переробки свинцевих концентратів залежить від вмісту в них свинцю. Чим вище вміст металу в початковому продукті, тим вище витяг металу за переділом.

Відділення свинцю від цинку і, особливо від міді, в металургійному виробництві пов'язано з додатковими втратами свинцю. Особливо великі утруднення виникають при переробці свинцевих концентратів, що містять більше 2 % Cu і 10 % Zn . Отримання багатих і високоякісних свинцевих концентратів на збагачувальних фабриках зв'язане з втратою свинцю як в різнойменних концентратах

тах, так і в хвостах. Нижче розглянуті форми знаходження в свинцевих рудах і концентратах деяких супутніх елементів.

Кадмій присутній в поліметалічних рудах у вигляді якнайтоншої механічної або ізоморфної домішки в сфалериті і інших мінералах цинку. Це обумовлює перехід кадмію при збагаченні переважно в цинковий концентрат. Загальний вміст кадмію в свинецьвмісних рудах складає 0,006...0,035 %, витягування при збагаченні (загальне) 70...85 %, зокрема в цинковий концентрат - 65...80 %.

Селен зустрічається в поліметалічних рудах у вигляді ізоморфної домішки в сульфідних мінералів. Свинець переважно асоціює з галенітом і халькопіритом. Початковий вміст селену в руді складає 0,0001...0,0035 %. При збагаченні селен концентрується в свинцевому концентраті, в якому вміст його досягає 0,04 %. Витягування селену в свинцевий концентрат складає 30...60 %. Решта селену залишається в хвостах збагачення.

Телур знаходиться в рудах у вигляді домішки в основних сульфідних мінералах. Початковий вміст його в руді складає 0,0001...0,0002 %. У деяких сульфідних рудах зустрічаються телуриди свинцю, вісмуту, золота і срібла. Зазвичай телуриди асоційовані з галенітом. При збагаченні основна маса телуру залишається в хвостах (40...70 %). Телур виявляють у всіх концентратах, але в найбільшій кількості він міститься в свинцевому концентраті (0,0005...0,0025 %).

Миш'як зустрічається в рудах у складі комплексних сульфоарсенітів свинцю і срібла, арсенітів свинцю, а також у вигляді арсенопіриту. Залежно від того, з мінералами якого металу миш'як асоційований, він переходить при збагаченні то в свинцевий, то в цинковий концентрат. Окислені мінерали миш'яку погано збагачуються, тому загальне витягування миш'яку з різних руд коливається від 10 до 75 %.

Сурма присутня в поліметалічних рудах у формі комплексних сульфоантимонітів свинцю і срібла, а також у вигляді ізоморфної домішки в галеніті. При збагаченні сурма витягується на 80...95 %, переважно в свинцевий концентрат, рідше - в мідний.

Вісмут присутній в рудах в незначній кількості - від слідів до 0,01 %. Мінерали вісмуту в рудах зустрічаються рідко. Зазвичай ві-

смут знаходиться в руді у вигляді включень в основних сульфідних мінералах або у вигляді ізоморфної домішки в галеніті. В процесі збагачення руди вісмут накопичується в свинцевому або мідно-молібденовому концентратах.

Нікель і кобальт зустрічаються в рудах в кількостях, що не перевищують 0,005 %. При збагаченні велика частина їх переходить в хвости, оскільки вони, мабуть, асоційовані з мінералами порожньої породи.

Талій виявлено у всіх рудах в кількостях від 0,0002 до 0,0021 % у вигляді домішки в основних сульфідних мінералах (галеніт, пірит). При збагаченні витягується на 25...50 %. Концентрується в свинцевому концентраті (0,0005...0,0075 %).

Індій зустрічається в поліметалічних рудах у вигляді домішки у сфалериті і вюртциті ZnS в кількості 0,0001...0,01 %. Загальне витягування індію при збагаченні складає 70...82 %, зокрема 65...74 % – в цинковий концентрат з 0,07 % In.

Галій і германій присутні у всіх рудах, але основна частина їх залишається в хвостах збагачувальних фабрик (80...95 %) у вигляді асоціатів з алюмосилікатами (галій), вуглистими сланцями (германій) і іншими складовими гірської маси.

Срібло і золото присутні у всіх рудах. Срібло, вміст якого складає 20...120 г/т, витягують при збагаченні руди на 85...95 %. Золото при збагаченні витягується на 50...90 % в мідний (~50 %), свинцевий і піритовий концентрати.

1.1.7 Способи переробки рудної свинцевої сировини

Основним видом сировини при виробництві свинцю є свинцеві концентрати, головним чином сульфідні, рідше змішані. Більше половини свинцю отримують при переробці вторинної сировини: старих акумуляторів, оболонок кабелів, сплавів і інших відходів промисловості. За складом свинцевого концентрату з урахуванням фізико-хімічних властивостей металів і їх сполук можна судити про можливі способи його переробки. Слід зазначити, що значна частина концентрату представлена або неметалом, або залишками вміщуючих порід (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO), або залізом, витягання якого з

метою отримання металу, як правило, економічно недоцільно. Сума перерахованих компонентів може досягати половини маси концентрату. Тому основними завданнями металургійної переробки свинцевого концентрату є наступні:

- відділення перерахованих компонентів від основних металів (Pb, Zn, Cu) і їх супутників (Au, Ag, Cd, Bi, Se, Ti і ін.);
- розділення основних металів один від одного з отриманням їх в металевому стані;
- очищення отриманого чорного свинцю від супутніх елементів (рафінування).

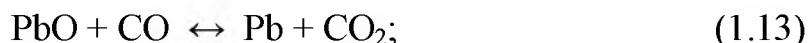
Ці завдання здійснюються пірометалургійними або гідрометалургійними способами. Промислове виробництво свинцю базується на пірометалургійних способах його отримання. Гідрометалургійні способи переробки свинцевих концентратів рідко застосовуються в промисловості зважаючи на їх технологічну недосконалість і економічну неконкурентоспроможність.

Пірометалургійні способи переробки свинцевих концентратів засновані на використанні високих температур (вище температури плавлення свинцю) для здійснення реакцій, в результаті яких свинець виділяється в рідку металеву фазу, а супутні елементи утворюють рідкі або тверді неметалічні фази, відокремлювані від розплаву.

Вивчення хімічних властивостей сполук свинцю дозволяє зробити висновок про можливі шляхи отримання металевого свинцю з його сполук, зокрема тих, у вигляді яких свинець знаходиться в рудній сировині.

Пірометалургійні процеси витягання свинцю з сировини здійснюються із застосуванням відновної плавки з попередньою агломерацією або реакційної плавки.

Відновна плавка заснована на здатності вуглецевих відновників (CO і C) відновлювати свинець з його оксидів:



Процес достатньо технологічний, але вимагає обов'язкового попереднього окислювального випалу свинцевих сульфідних концентратів. Якщо в процесі підготовки концентрату до плавки пере-

вести всі сульфідні метали в оксиди, а при плавці дати відновник, то найбільш легко відновлений метал виділиться з оксиду і утворить нову рідку фазу – чорновий метал. Порядок відновлення оксидів металів залежить від їх хімічних властивостей і умов, в яких проводиться плавка. При температурі процесу 1000 °С і вище за допомогою газоподібного відновника, що утворюється при згоранні коксу, можна відновити до металу наступні оксиди (в порядку зростання енергії Гіббса їх утворення): Ag_2O , CuO , Cu_2O , PbO , ZnO , FeO , SnO і ін. Проте такі оксиди металів, як CaO , MgO , BaO , Al_2O_3 , SiO_2 , MnO_2 , відновити до металу з допомогою CO при температурі плавки практично неможливо.

Таким чином, в процесі відновної плавки заздалегідь окисленої сировини з використанням реакцій (1.13) і (1.14) можна отримати чорновий свинець, що містить мідь, срібло і в незначних кількостях інші метали, а також шлак, в якому залишаються оксиди лужних і лужноземельних металів, заліза, цинку і мінерали порожньої породи. Летючі компоненти шихти при плавці частково сублімують в газову фазу і концентруються в пилу (цинк, кадмій та ін.).

Відновна плавка дає можливість розділити два основні метали свинцевої сировини - свинець і цинк.

Чорновий свинець піддають очищенню (рафінуванню) від металів, що відновилися разом з ним в процесі плавки і що розчинилися у великому надлишку свинцю. Всі метали-домішки, що входять до складу чорнового свинцю, представляють цінність і повинні утилізуватися.

Традиційна технологічна схема пірометалургійного виробництва свинцю з сульфідних концентратів представлена на рис. 1.12.

Не дивлячись на необхідність додаткової металургійної операції - окислювального агломеруючого випалу, відновна плавка має ряд переваг, які зумовили її широке промислове застосування (близько 90 % свинцю одержують цим способом). Відновна плавка в шахтній печі з попереднім агломеруючим випалом застосовна до будь-якого виду сировини: до багатих і бідних, до сульфідних і окислених свинцевих матеріалів. На цій підставі її називають універсальним методом переробки свинцевих концентратів. Низька температура плавлення (нижча, ніж у його сполук) дозволяє виді-

лити свинець з рудної сировини без розплавлення. Цю властивість свинцю використовують в так званій реакційній плавці і в інших металургійних процесах, пов'язаних з очищенням (рафінуванням) чорного свинцю.

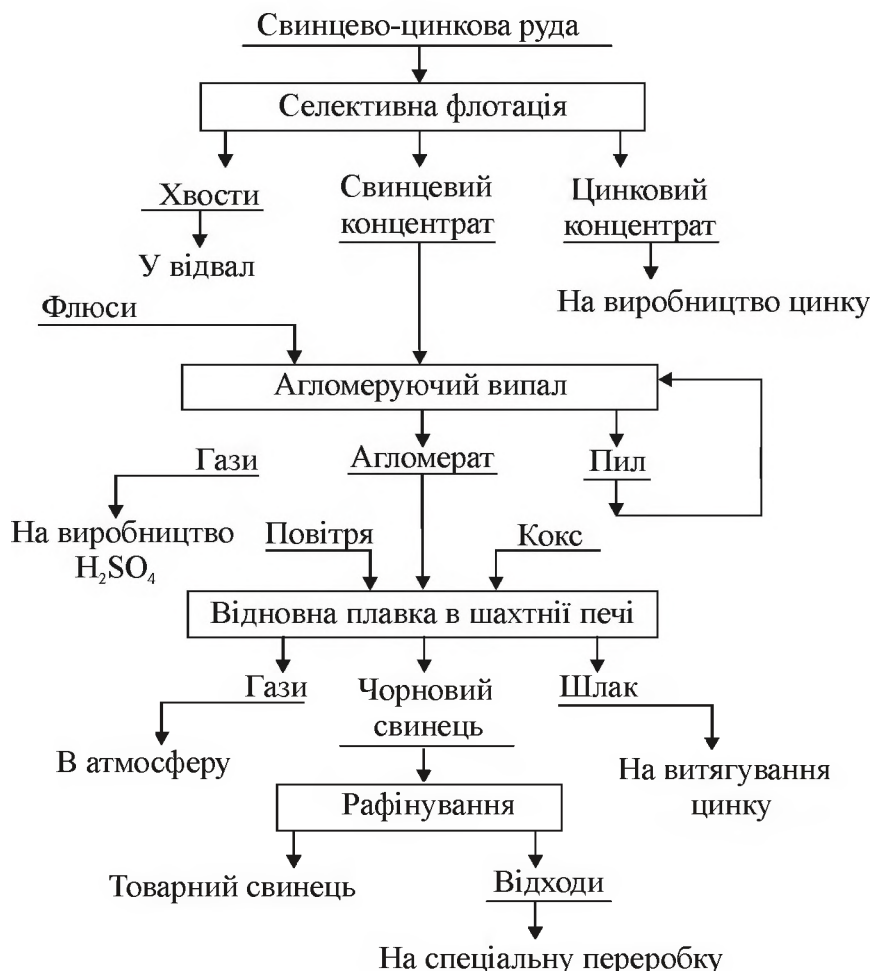
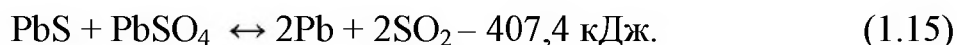


Рисунок 1.12 – Спрощена технологічна схема пірометалургійного виробництва свинцю

Реакційна плавка свинцевих концентратів заснована на взаємодії сульфідних і окислених сполук свинцю з отриманням металевого свинцю за реакцією:



Для того, щоб у складі початкової сульфідної сировини з'явилася достатня для плавки кількість оксидів, сульфідні концентрати іноді заздалегідь піддають випалу. Реакційна плавка має обмежене застосування в промисловості, оскільки вона придатна тільки для переробки багатих за свинцем концентратів з мінімальним вмістом

домішок. У практиці металургійних заводів реакційну плавку здійснюють у горнах, коротко-барабанних печах і електропечах.

На початку ХХ ст. для отримання свинцю з багатих руд і концентратів широко застосовували осадову плавку, засновану на здатності заліза витіснити свинець з його сполук з сіркою. Проте, унаслідок того що осадова плавка характеризується невисоким витягуванням свинцю (не більше 80 %), великою витратою заліза, палива і вогнетривів, а також низькою продуктивністю печі, вона не знайшла промислового застосування. Оскільки звичайна пірометалургійна схема з агломераційним спіканням і з подальшою шахтною плавкою – енергоємний і малоефективний процес, сучасні процеси направлені на пряме виділення свинцю з руди у веркблей (чорновий свинець). Існують два основні методи такої прямої плавки: в печі для окислювального випалу в зваженому стані і в кисневому конвертері. При плавці першим з двох названих методів сухий концентрат вдувають разом з киснем або димовими газами, що збагачені киснем, у високу вертикальну шахту печі. Свинець і інші метали, якщо вони присутні, перетворюються в оксиди з утворенням двооксиду сірки. Для придушення зростання настилів оксиду заліза (на стінках шахти) і для утворення шлаку додається також флюс – зазвичай пилоподібна високо-кремнеземна порода (замість цього може додаватися порошкоподібний вапняк або доломіт).

1.2 Агломеруючий випал свинцевих концентратів

Велика частина сульфідних свинцевих концентратів в світі переробляються по класичній схемі: агломеруючий випал - шахтна плавка. Основні завдання агломеруючого випалу наступні:

- якнайповніше видалити сірку з перекладом з'єднань свинцю в легко відновлювану оксидну форму;
- укрупнювати початковий матеріал з тим, щоб зробити його придатним для подальшої переробки в шахтній печі.

Якщо концентрат містить багато міді (> 3 %), то цю мідь надалі при шахтній плавці прагнуть перевести у штейн. Тому, при агломерації мідистої шихти, для забезпечення умов утворення при подальшій плавці штейну, в якому концентрується мідь, рекомендується залишати в агломераті до 2 % сірки.

Для отримання при шахтній плавці шлаку із заздальгідь заданими властивостями в шихту вводять флюси. При агломерації свинцевих концентратів флюси доцільно безпосередньо вводити в шихту випалу. Цим досягається деяка економія коксу при шахтній плавці. Агломеруючий випал свинцевих концентратів проводять на стрічкових агломераційних машинах, що працюють з просмоктуванням повітря через шар шихти або з дуттям знизу. Конструкція агломашин мало відрізняється від конструкції машин, використуваних в мідній і нікелевій промисловості. Проте технологія випалу свинцевих концентратів має ряд особливостей, пов'язаних з фізико-хімічними властивостями шихт свинцевої, мідної і нікелевої промисловості. Свинцеві концентрати в порівнянні з мідними містять більшу кількість сульфідів і меншу кількість порожньої породи. Свинцева шихта окислюється при агломерації і утворює досить легкоплавкі продукти реакції. Отже, якби шихта агломерації складалася тільки з перерахованих вище компонентів, то за один прохід аглострічки не вдалося б випалити всю наявну сірку. Спроби інтенсифікації процесу горіння сульфідів неминуче привели б до великого виділення тепла, що при некомпенсованому його відведенні викликало б повне розплавлення легкоплавких продуктів випалення і заливці палет. Тому при агломерації свинцевих концентратів для зниження концентрації сірки в початковій шихті значні кількості агломерату (до 50...300 % від його виходу) прямують після охолодження і дроблення в оборот, не дивлячись на те, що за своїми фізичними властивостями цей продукт міг би бути перероблений в шахтній печі. В результаті такого розбавлення вміст сірки в початковій шихті знижується до 6...8 %, що дозволяє за один прохід стрічки отримати агломерат з концентрацією сірки 0,8...1,5 %. У зв'язку з цим в практику агломерації свинцевих концентратів введено поняття "кратність випалу", яке є відношенням:

$$K = (c-d)/(b-d) \quad (1.16)$$

де K - кратність випалу;

c - вміст сірки в первинній шихті, %;

b - вміст сірки в шихті з оборотним агломератом, %;

d - концентрація сірки в готовому агломераті, %.

Загальна технологічна схема випалу свинцевих концентратів представлена на рис. 1.13.

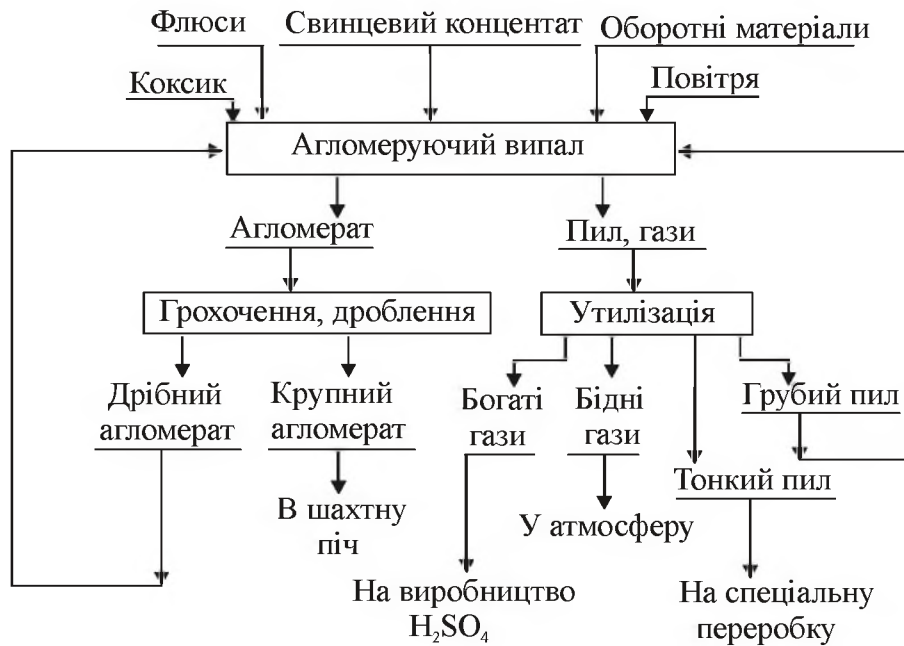


Рисунок 1.13 – Загальна технологічна схема агломераційного випалу свинцевих концентратів

Як видно з рис. 1.13, технологічні гази проходять стадію очищення, при цьому частина їх може бути направлена на виробництво сірчаної кислоти, пройшовши етап рециркуляції або минувши його.

Грубий пил після пиловловлювання повертається в оборот, тонкий пил електрофільтрів, як правило, прямує у виробництво кадмію.

1.2.1 Теоретичні основи агломеруючого випалу

Перш ніж перейти до термодинамічного аналізу процесу агломерації свинцевих концентратів, необхідно дати характеристику форм знаходження основних елементів в шихті.

Основний елемент шихти - **свинець**. Концентрація його в шихті після змішування з флюсами і оборотним агломератом залежно від складу концентратів і технологічних особливостей на окремих заводах коливається в широких межах - 20...55 %. У шихті агломерації свинець може бути присутнім у формі наступних з'єднань: сульфід свинцю PbS знаходиться у складі свинцевих концентратів; силікат свинцю $xPbO \cdot ySiO_2$ поступає з оборотним агломератом; сульфат свинцю $PbSO_4$ знаходиться у складі свинцево-цинкових кеків; оксид свинцю PbO може поступати з пилом. Крім того, в знач-

но менших кількостях можливе надходження свинцю в шихту у формі церуситу $PbCO_3$; буланжериту $3PbS \cdot Sb_2S_3$, дженсоніту $2PbS \cdot Sb_2S_3$ і інших мінералів свинцевих концентратів, металевого свинцю оборотного агломерату, основних сірчаноокислих і соляноокислих солей свинцево-цинкових кеків.

Цинк міститься в шихті агломераційного випалу головним чином у вигляді мінералів сфалериту ZnS і марматиту $ZnS \cdot mFeS$ зі свинцевого концентрату, феритів $ZnO \cdot Fe_2O_3$ з кеків, оксиду цинку ZnO з пилу, складного силікату мелініту з оборотного агломерату. У помітно менших кількостях в шихті можуть бути присутніми сульфати, силікати і інші з'єднання цього металу.

Залізо знаходиться в шихті у формі сульфідів - піриту FeS_2 , піротину $Fe_{1-x}S$, халькопіриту $CuFeS_2$ і марматиту $nFeS \cdot mZnS$, що поступили з концентратом, у формі феритів цинку і основних сірчаноокислих солей заліза, що прийшли з кеками, і у вигляді тривалентної оксидної сполуки у складі мінералів феррофранклініту і цинквмісного магнетиту, що поступили з оборотним агломератом. Якщо в шихту вводять залізовмісні флюси, то залізо присутнє в них головним чином у формі гематиту Fe_2O_3 . Інші хімічні сполуки заліза в шихті агломерації зустрічаються рідко.

Мідь поступає в шихту у формі сульфідів – халькозину Cu_2S , халькопіриту $CuFeS_2$ і ковеліну CuS зі свинцевими концентратами. У оборотних кеках мідь знаходиться головним чином у формі основних сірчаноокислих солей і гідратів. Проте кількість міді, що приходить з кеками, мала. Можлива присутність невеликої кількості феритів і сульфатів міді.

Кадмій входить до складу свинцевих концентратів головним чином у вигляді сульфїду CdS , що входить в решітку галенїту. Вміст кадмію в свинцевих концентратах знаходиться в межах 0,13...0,65 %. У оборотному пилу кадмій може знаходитися у формі оксиду або сульфату.

Сурма поступає в шихту головним чином зі свинцевим концентратом, де вона знаходиться у формі сульфїдних мінералів – стибніту Sb_2S_3 , буланжерїту і джемсонїту. У оборотному пилу сурма присутня у формі триоксиду – SbO_3 і п'ятиоксиду Sb_2O_5 . Мож-

лива також деяка частка антимонату свинцю $Pb_3(SbO_4)_2$.

Джерелом миш'яку в шихті служать свинцеві концентрати і оборотний пил. У концентратах миш'як присутній у формі мінералів арсенопіриту $FeAsS_2$ і так званої бляклої руди. З пилом миш'як поступає у вигляді оксидів As_2O_3 , As_2O_5 , $Pb_3(AsO_4)_2$, $Fe_3(AsO_4)_2$. Концентрація миш'яку в шихті агломерації може досягати десятих часток відсотка (0,3...0,8 %).

Срібло є звичайним супутником свинцю і приходить в шихту агломерації зі свинцевим концентратом у формі мінералу аргентиніту Ag_2S і твердого розчину срібла в галеніті.

Золото входить до складу свинцевих концентратів в елементній формі у вигляді найдрібніших включень в сульфіді свинцю.

Кремнезем приходить в шихту агломерації зі свинцевим концентратом, пилом, оборотним агломератом, свинцево-цинковими кеками і флюсами. У всіх продуктах кремній знаходиться в основному у вигляді кварцу SiO_2 .

Оксид кальцію поступає в шихту агломерації у вигляді флюсів, частково з оборотним агломератом, пилом і концентратом. Кальцій в шихті знаходиться у формі карбонату $CaCO_3$, і гідроксиду $Ca(OH)_2$. Крім того, кальцій може входити до складу складного силікату - цинкового меліліту.

Отже, кольорові метали і залізо присутні в шихті головним чином у формі сульфідних сполук концентрату і оксидних сполук оборотного агломерату, флюсів і пилу. Шлакоутворюючі знаходяться в шихті головним чином в оксидній формі.

Для протікання фізико-хімічних перетворень при агломерації свинцевих концентратів застосовується один з найпростіших металургійних прийомів - окислення сульфідів киснем повітря при високих температурах.

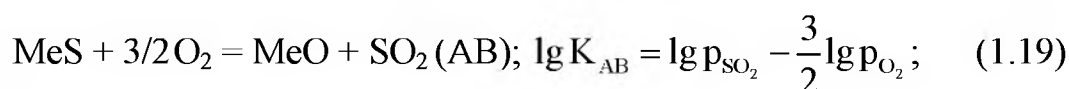
Термодинамічний аналіз поведінки сульфідів при випаленні даний в основному для двокомпонентних систем. Для опису трьохкомпонентної системи А-В-С потрібно чотири параметри, наприклад: P , T , N_A , N_B . У загальному вигляді це положення описується правилом фаз: $C=k-F+2$. Термодинамічний аналіз проводять, в більшості випадків, графічним методом, який засновано на побудові діаграми стану склад-властивість за експериментальними або роз-

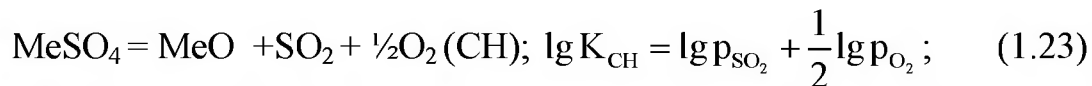
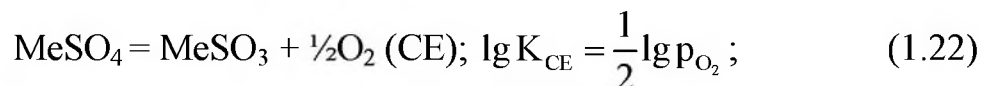
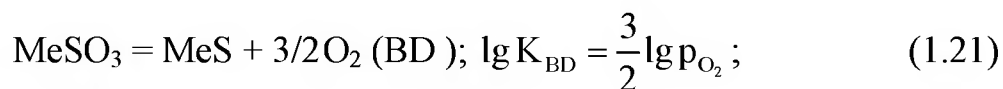
рахунковими даними. При цьому стійкість фаз однокомпонентної системи може бути зображена на площині в координатах P-T, двокомпонентною, в просторі в координатах P-T-N_x і, нарешті, трьохкомпонентна система вимагає для свого опису побудови чотирьох координатного зображення. Просторове зображення діаграм стану незручне, тому на практиці завжди прагнуть перейти до серії зображень на площині, надаючи деяким змінним параметрам (P, T або N_x) постійні значення.

Більшість реальних пірометалургійних процесів, так само як і агломерація свинцевих концентратів, здійснюються у відкритих апаратах при атмосферному тиску. Це значно полегшує завдання термодинамічного аналізу, оскільки відразу ж дозволяє виключити одне зі змінних, а саме тиск, прийнявши його рівним P=const. Якщо прийняти постійним ще який-небудь інший параметр, наприклад температуру, то можна перейти до серії діаграм на площині, що зображають стійкість фаз при P=10⁵ Па і T=const. Для цього досить задати концентрації двох компонентів з трьох, щоб отримати відповідь на питання, що цікавить.

У разі трьохкомпонентної системи Me-S-O повний термодинамічний опис системи за допомогою діаграми станів можна зробити, вибравши як координати парціальний тиск двох газових компонентів. Викладемо основні принципи побудови таких діаграм стосовно системи Me-S-O.

Для двовалентних металів основні взаємодії в системі можуть бути описані серією хімічних реакцій за участю даних трьох компонентів. Запишемо ці реакції і вирази констант рівноваги, що відповідають ним:





Примітка: позначення (AF), (AG), (AB) і др. у реакціях (1.17)...(1.23) відображають ділянки співвідношень на діаграмі рис. 1.14.

Для побудови розрахункової фазової діаграми приймемо раніше вибрані обмежувальні умови $P_{\text{общ}} = 10^5 \text{ Па}$, $T = \text{const}$. Максимальна кількість співіснуючих фаз, очевидно, знаходитиметься в нон-варіантних точках діаграми і за правилом фаз їх кількість може бути рівною $0 = 3 + 1 - \Phi$, де $\Phi = 4$ при $T = \text{const}$. В цьому випадку в рівновазі знаходитиметься газ, що містить сірку і кисень, і якісь три фази, що конденсують. На діаграмі, рис. 1.14 такий стан зображується крапкою.

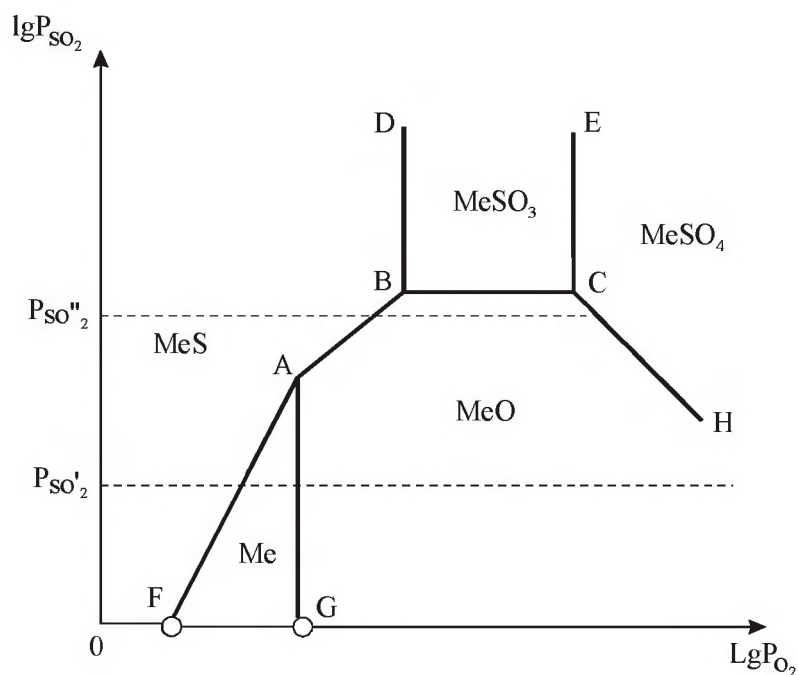


Рисунок 1.14 – Умовна потенційна діаграма системи Me-S-O в координатах $\lg p_{\text{SO}_2} - \lg p_{\text{O}_2}$

Рівновазі двох фаз, що конденсують, з газом відповідає лінія, однієї фази, що конденсує, плюс газ - площина. Лінії, що обмежують фазові області, відповідають рівновагім реакцій, приведених вище.

Для побудови фазової діаграми Me-S-O достатньо знати координати всіх нонваріантних крапок (A, B, C) і напрямку витікаючих з них моноваріантних ліній. Оскільки ці крапки належать одночасно трьом лініям, знайти їх координати можна, вирішуючи спільно рівняння констант рівноваги, що відносяться до будь-яких двох ліній з трьох. Константи рівноваги приведених вище реакцій при будь-якій температурі можна визначити у довідниках. Так, для визначення координат точки A треба вирішити спільно рівняння AF і AB або AF і AB, або AF і AB, або AB і AG.

Напрямок похилих прямих, наприклад AF або AG, можна визначити, якщо в рівняннях констант рівноваги один з логарифмів (в даному випадку $\lg p_{\text{SO}_2}$) прийняти рівним нулю. Цим будуть визначені координати точок F і G, а отже, напрями ліній AF и AG, і положення області стійкості металу. Аналогічним шляхом можна знайти положення крапок B і C і напрям решти ліній, продовжуючи їх до перетину з осями координат.

Побудувати таку фазову діаграму розрахунковим шляхом достатньо просто. Для цього слід лише розрахувати константи рівноваги всього чотирьох з приведених вище реакцій (AF, AB, BC и CH), тоді як число всіх можливих реакцій між фазами може бути дуже велике. Діаграми стани систем Me-S-O (рис. 1.12), побудовані для різних температур, дозволяють визначити умови технологічного режиму (температура, тиск кисню і сірки в системі) залежно від кінцевої мети: отримання металу, оксиду, сульфату і так далі. Аналіз діаграми показує, при яких температурах і парціальному тиску сірки і кисню в газовій фазі можна чекати стійкої рівноваги, при яких – не стійкої рівноваги. Наприклад, при p'_{SO_2} неможливе стійке співіснування сполук MeS и MeO, оскільки ці області просторово роз'єднані площиною стійкості відповідного металу. При p''_{SO_2} (рис. 1.13) взагалі не можна отримати метал. Залежно від температури положення областей стійкості різних фаз при заданих p_{SO_2} і p_{O_2} мінятиметься. Перейдемо до розгляду конкретних трьохкомпонентних систем Me-S-O, характерних для процесу агломерації свинцевих концентратів. На рис. 1.15 зображений набір розрахункових діаграм стану системи Pb-S-O для різних температур.

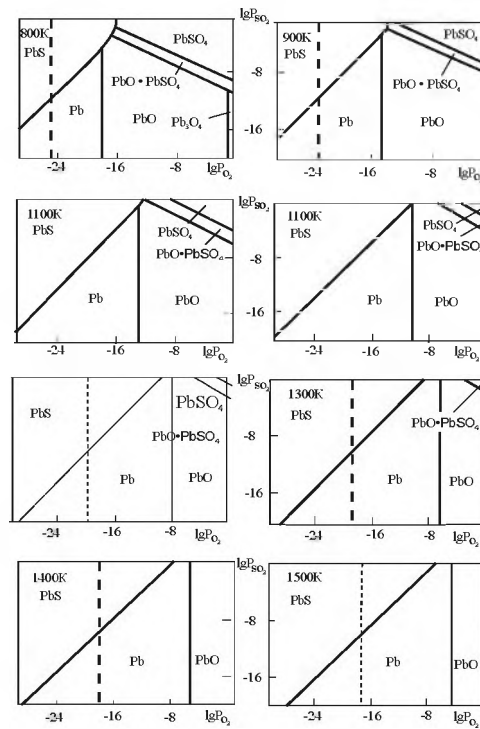
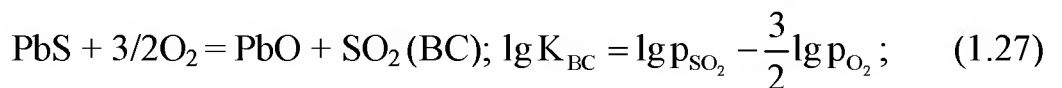
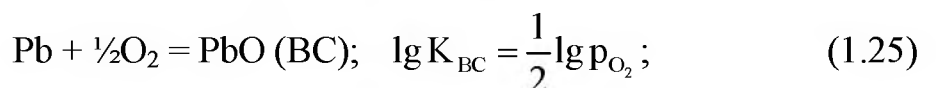


Рисунок 1.15 – Ізотермічні розрізи діаграм Pb-S-O (за даними Г. Комльова); парціальний тиск p_{SO_2} визначається у Па

В процесі агломерації свинцевих концентратів температура шихти міняється від кімнатної до 1100 °С з подальшим охолодженням до 400...300 °С. Термодинамічний аналіз діаграми системи Pb-S-O показує, що в процесі агломеруючого випалу початковий сульфід свинцю може перетворитися залежно від заданих умов у сульфат, основний сульфат, оксид або метал. Основним завданням агломерації є переклад всій або майже всієї маси сульфїду в оксид. Найважливіші реакції, що характеризують процес окислення сульфїду свинцю при високих температурах, можуть бути записані таким чином:



Примітка: позначення (AB), (BC), (CH) і др. у реакціях (1.24)...(1.27) відображають ділянки співвідношень на діаграмі рис. 1.14.

Виводи з термодинамічного аналізу діаграми стійкості фаз системи Pb-S-O зводяться до наступного:

- багаті сульфатом продукти утворюються при високій концентрації сірчистого газу і низьких температурах (600...700 °C);
- оксид свинцю стійкий при малому тиску p_{SO_4} і температурі вище 800 °C;
- стійкої рівноваги в системі PbS-PbO, при випалі не існує, оскільки при температурі вище за 900 °C області стабільності оксиду і сульфїду розділені;
- для переходу сульфїду свинцю в оксид при 1000 °C необхідний низький тиск p_{SO_2} і високий p_{O_2} . Навіть слідів сірчистого газу досить, щоб відбувся перехід сульфїду свинцю у PbO·PbSO₄.

Стосовно завдань агломерації свинцевих концентратів можна зробити наступні виводи:

- температура процесу повинна бути не нижче 1100 °C;
- треба швидко евакуувати сірчистий газ із зони реакції;
- при недолїку кисню в реакційній зоні неминуче утворення металевого свинцю, тому процес слід вести з надміром кисню;
- введення в шихту агломерації сульфату свинцю зі свинцевими кеками при зниженні температури неминуче приводить до неповного вигорання сірки.

Таким чином, термодинамічний аналіз показує, що процес здійснимо при відносно легко досяжних параметрах: температурі ~1100 °C, надлишку кисню в газовій фазі, швидкому і повному видаленні з зони реакції газів, що містять SO₂.

Розгляд аналогічних термодинамічних діаграм для систем Fe-S-O, Cu-S-O, Zn-S-O, Ca-S-O показує, що за заданих умов стійкими повинні бути оксиди заліза (III), міді (I), цинку і кальцію. Сульфїди миш'яку і сурми в процесі окислення проходять через стадії утворення Al₂O₃ и Sb₂O₃, які летучі. Крім того, летучій металевий кадмій, який може утворюватися по реакції $\text{CdS} + \text{O}_2 = \text{Cd} + \text{SO}_2$. При дисоціації арсенопіриту виділяється металевий миш'як, він теж летучий при цих температурах. Отже, згідно термодинамічному аналізу, агломерат повинен обіднятися за кадмієм, миш'яком і сурмою, а у пилу концентрація цих елементів буде підвищена. Благородні метали залишаються в агломераті.

1.2.2 Кінетика і механізм процесу випалу

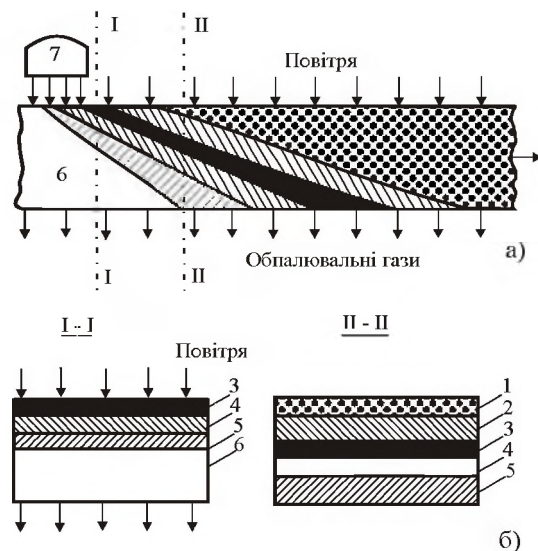
Як показав термодинамічний аналіз, необхідні умови для досягнення поставленого металургійного завдання при випалі свин-

цевих концентратів можуть бути реалізовані досить просто. Переклад сірковмісних сполук в оксидні вимагає щодо невисоких температур (до 1100 °С), надлишку кисню в газовій фазі і примусовій евакуації газоподібних продуктів з зони реакції. Розглянемо, як впливає кінетика процесу на поведінку сполук при агломерації.

Після примусового запалення шихти в запальному горні процес горіння сульфідів далі розвивається мимоволі. Швидкість горіння сульфідів по висоті шихти практично некерована. Це пов'язано з різною крупністю компонентів, різним складом матеріалів

Головне завдання технології - отримати якісний пропечений агломерат з мінімальним вмістом сірки. Отже, за час проходження візка з шихтою по всій довжині агломашини зона горіння повинна встигнути переміститися від низу до верху (на машинах з дуттям) або зверху вниз (машини з просмоктуванням) з тим, щоб агломераційний пиріг не мав неспечених зон. У хвостовій частині машини готовий агломерат повинен встигнути декілька охолодитися за рахунок холодного повітря, що пронизує агломерат.

Розташування зон в середній частині машини, яка працює з просмоктуванням повітря, показано на умовному розрізі агломераційного пирога (рис. 1.15).



а – подовжній перетин шару; б – поперечний перетин; 1 – охолоджений агломерат; 2 – зона охолодження гарячого агломерату і нагріву повітря; 3 – зона реакції; 4 – зона підігріву шихти до займання; 5 – зона підсушування шихти; 6 – холодна волога шихта; 7 – запальний горн

Рисунок 1.15 – Схема розподілу зон в шарі шихти на агломашині, що працює з просмоктуванням повітря

В ході подальшого розвитку процесу зона горіння повинна переміщатися донизу, збільшуючи зону готового агломерату, яка в хвостовій частині машини повинна залишитися єдиною.

Процес горіння сульфідів при агломерації швидкоплинний. Температура в шарі, що горить, стрибкоподібно (за 1...2 хвилини) підвищується від кімнатної температури до 1050...1100 °С і також швидко (через 10...15 хвилин) процес горіння затухає і починається охолодження агломерату холодним повітрям (рис. 1.16).

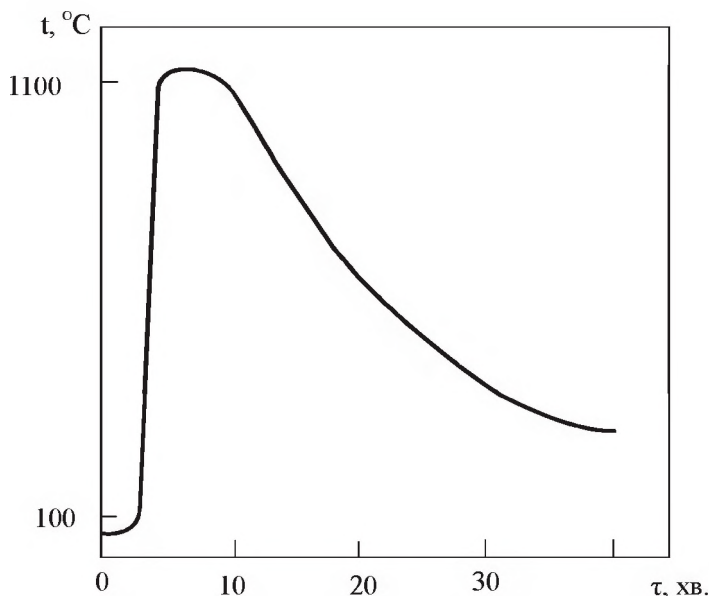


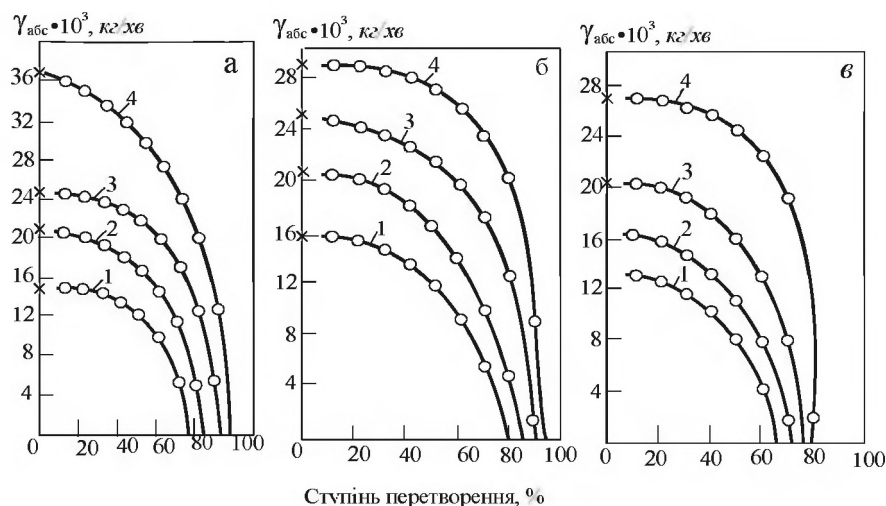
Рисунок 1.16 – Зміна температури шихти на аглострічці в часі

Швидкість процесу горіння сульфідів залежить від режиму, в якому здійснюється процес. У кінетичному режимі загальна швидкість процесу співпадає зі швидкістю хімічної реакції окислення сульфїду свинцю киснем повітря. Кінетику окислення сульфїду свинцю у присутності різного виду оксидів флюсів вивчав Д.Г. Денев. Нижче приведені деякі узагальнення з його досліджень.

Кінетичні криві окислення брикетів сульфїдів свинцю на різних підкладках флюсів в координатах відносна швидкість видалення сірки у відсотках від початкового - ступінь перетворення приведені на рис. 1.17.

Швидкості окислення на підкладках з оксиду заліза і кремнезему близькі. Швидкість окислення на підкладці з оксиду кальцію помітно нижче. Це пов'язане з просоченням цього матеріалу рідким сульфїдом, що робить істотний вплив на реальний процес агломе-

рації свинцевих концентратів. Зміна констант швидкості, а також величини енергії активації процесу, що здається, свідчить про те, що в ході окислення сульфїду свинцю на підкладках флюсів режим, в якому здійснюється окислення, мінється.



а – з діоксиду кремнезему, б – з оксиду заліза, в – з оксиду кальцію;
 температура, °С: 1 - 800; 2 - 900; 3 - 1000; 4 – 1100

Рисунок 1.17 – Кінетичні криві окислення брикетів сульфїду свинцю на підкладках

У перші хвилини процес протікає в кінетичному режимі, надалі, при утворенні оксидної плівки, він переходить в дифузійну область. Величини енергії активації, що здається, для випадків окислення сульфїду свинцю на різних підкладках мінються при цьому в нешироких межах: від 21,3 до 33 кДж/моль в інтервалі температур 800...900 °С, зростаючи до 37,6...41,8 кДж/моль із зростанням температури і ступеня перетворення.

Можна припустити, що в умовах реального агломераційного процесу окислення сульфїдів також здійснюється у внутрішньо дифузійному режимі.

Про механізм окислення сульфїду свинцю на палетах агломашини у металургів немає єдиної точки зору. У роботах зарубіжних, а також крупних радянських дослідників Д.М. Чижикова, Ф.М. Лоскутова і інших було сформульовано так званий механізм твердофазного окислення сульфїдів в процесі агломерації свинцевих концентратів. Температура плавлення сульфїду свинцю 1127 °С, тобто декілька вище за максимальні температури, що розвиваються в шарі, що горить. Вищі температури плавлення також у сульфїдів залі-

за, цинку і міді. Це дало підставу трактувати процес горіння сульфідів в ході агломерації як окислення їх в твердому вигляді. Згідно цій точці зору, процес інтенсивно розвивається при температурах 600...900 °С. Оксиди, що утворюються, мають нижчу температуру плавлення (так, температура плавлення PbO складає 880 °С). Рідка оксидна фаза взаємодіє з кремнеземом, утворюючи силікатний розплав, який змочує і цементує тверді частинки, що не прореагували.

Оксид свинцю за твердофазною теорією окислення знаходиться в готовому агломераті частково у вільній формі, частково у формі силікату. Частина оксиду, вступаючи у взаємодію з Fe₂O₃, утворює ферити свинцю. Кількість рідкої фази, згідно даній схемі, залежить від температури в зоні спікання і від вмісту свинцю: у багатому агломераті, що містить 40...42 % Pb, частка рідкої фази досягає 50 %, в бідному агломераті з 29...33 % Pb для рідкої фази складає в середньому 30...40 %. Утворення рідких сульфідів, за думкою прихильників твердофазного механізму, знижує десульфурізацію.

І.А. Стрїтєлєв, А.Б. Новожилов, Д.Г. Дєнєв і деякі інші дослідники висунули нову теорію механізму окислення сульфідів на палетах агломашин. Згідно добре аргументованій точці зору вказаних авторів, процес окислення сульфідів свинцю при агломерації відбувається в основному в рідкому стані. При цьому плавлення сульфідів не тільки не знижує ступінь десульфурізації, а, навпаки, прискорює вигорання сірки в порівнянні з твердофазним окисленням. Декілька вища температура плавлення сульфїду свинцю в порівнянні з максимальними температурами в шарі шихти, що горить, не може бути серйозною перешкодою до утворення рідкої сульфїдної фази. По-перше, температура поверхні сульфїдів, що горять, унаслідок неїзотермічності процесу завжди декілька вище, ніж температура шару, оскільки в останньому випадку зазвичай вимірюється температура газів, що проходять через шар. По-друге, як показав термодинамічний аналіз, при високих температурах агломерації зони стійкості сульфїду і оксиду свинцю розділені зоною металу.

Це дає можливість припускати, що в ході окислення сульфїду проміжним продуктом реакції може бути металевий свинець, який, розчиняючись в сульфїді, здатний помітно понизити температуру його плавлення (рис. 1.18).

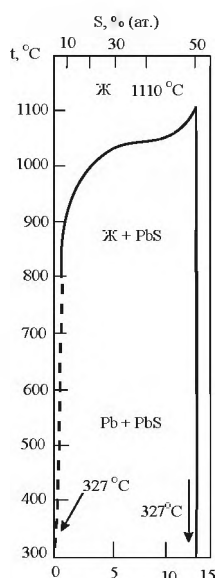


Рисунок 1.18 – Діаграма стану Pb-S

Деякі спостереження, зроблені болгарським дослідником Д. Г. Денєвим, підтверджують такий механізм процесу. І, нарешті, в сульфідних концентратах, окрім сульфїду свинцю, в помітних кількостях присутні також сульфїди залїза, мїдї і цинку. У сумїші з PbS вони утворюють евтектики, що володіють нижчою температурою плавлення.

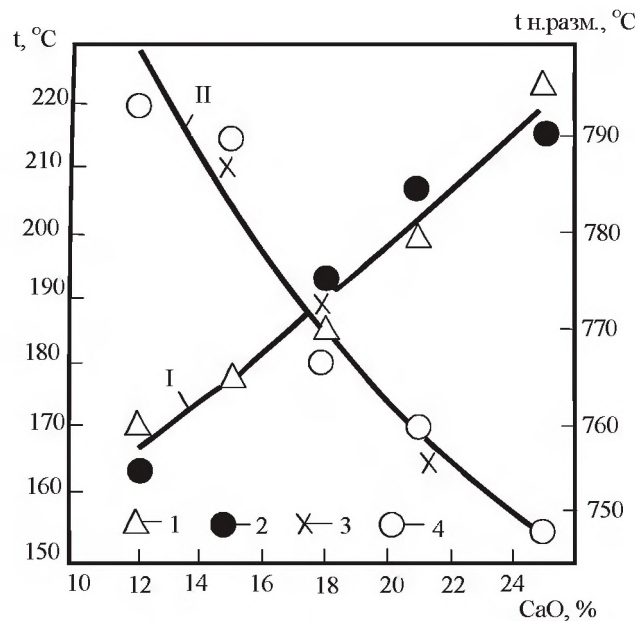
Фазовий і мінералогїчний аналіз промислового свинцевого агломерату, а також продуктів горїння шихти, згашених і загартованих в потоці азоту, показав, що основна маса матеріалу в шарї, що горить, повністю проплавлена. У агломератї зберігаються лише невеликі релїктові структури кварцу і вапняку, характерні для найбільш крупних шматків. За даними І.А. Строїтелева, в готовому агломератї основні компоненти входять до складу наступних мінералів. Свинець переважно концентрується в свинцево-силїкатному склі, яке займає від 34 до 62 % об'єму всїєї маси агломерату. У склі змінний вміст свинцю і SiO_2 , концентрація оксиду свинцю може досягати 60 %, двооксиду кремнїю 20 %. До складу скла входять також оксид кальцію, оксиди залїза і цинку. Серед інших фаз, що містять свинець, треба відзначити невелику кількість металевого свинцю і його сульфїдів. Феритів свинцю в готовому агломератї практично немає. При завантаженні в шихту великої кількості оборотів частина свинцю залишається у формї сульфату. Наступною фазою свинцевого агломерату, що за об'ємом займає до 38 %, є ци-

нковий меліліт, складний силікатний мінерал, якому, за даними І.А. Строїтелева, можна приписати формулу $(Ca, Na)_2(Zn, Fe^{+2}, Mg, Mn, Fe^{+3}, Al), (Si, Al)_2O_7$.

Основна маса тривалентного заліза і значна кількість оксиду цинку кристалізуються у формі мінералу ферофранклініту. Хімічна формула цього мінералу $(Zn, Fe^{+2}, Mg)(Fe^{+3}, Al)_2O_4$. Від всього об'єму агломерату цей мінерал займає 20...28 %. Концентрація в ньому цинку в перерахунку на оксид досягає 23 %, оксидів заліза (II) біля 8 %, заліза (III) в перерахунку на Fe_2O_3 - 60...63 %. Магнетиту, що не містить цинку, в шліфах агломерату не виявлено. Інші фази займають не більше 5...8 % об'єму свинцевого агломерату.

Якщо свинцево-силікатне скло володіє низькою температурою плавлення (залежно від складу 600...800 °C), то такі мінерали, як цинковий меліліт і ферофранклініт, що кристалізуються з оксидного розплаву, навпаки, в чистому вигляді плавляться при дуже високих температурах. Легкоплавке свинцеве скло, в якому зосереджена основна маса свинцю, поміщене в жароміцний каркас з цинкового меліліту і ферофранклініту. Очевидно, чим більше в агломераті цих тугоплавких кристалів, чим більше вони за своїми розмірами, тим вище середня температура розм'якшення свинцевого агломерату, вуже інтервал розм'якшення. Цей чинник для подальшої шахтної плавки дуже важливий. Як встановлено, розмір і кількість тугоплавких кристалів цинкового меліліту в значній мірі залежать від концентрації і крупності помелу вапняку, що вводиться в шихту як флюс.

На рис. 1.19 наведено результати дослідження впливу оксиду кальцію на зміни умов розм'якшення агломерату. З підвищенням концентрації оксиду кальцію в шихті температура початку розм'якшення підвищується на декілька десятків градусів, а інтервал розм'якшення помітно знижується. Перше пов'язане зі збільшенням вмісту в масі агломерату кристалів тугоплавкого меліліту, друге – зі зниженням в об'ємі частки свинцево-силікатної фази, що має розмитий інтервал розм'якшення. Експериментальні дані дозволяють інакше, чим це розглядають прихильники твердофазного окислення, представити механізм окислення сульфідів на аглострічці свинцевого виробництва.



I – начало інтервалу розм'якшення; II – інтервал розм'якшення; 1, 3 – за зміною електропровідності; 2 – за зміною газопроникності; 4 – за зміною опору газу

Рисунок 1.19 – Вплив концентрації оксиду кальцію в шихті на температуру початку розм'якшення $t_{\text{поч.роз.}}$ агломерату і інтервал розм'якшення Δt (за даними Д.Г. Денєва)

У запальному горні в результаті спалювання вуглецевого палива відбувається займання сульфідів. Далі процес розвивається автогенно. У короткий проміжок часу (1...2 хвилини) температура в реакційній зоні досягає максимуму: 1050...1100 °C. При цьому сульфідна складова шихти переходить в рідкий стан. Розплав добре змочує оборотний агломерат і флюси і розтікається по ним тонким шаром. При цьому швидкість окислення сульфідів не тільки не знижується в порівнянні з твердофазним окисленням, але, навпаки, зростає унаслідок збільшення поверхні розділу сульфід-газ і зростання дифузійної рухливості іонів металів і сірки. Мабуть, утворення рідких фаз може негативно позначитися на процесі окислення тільки в тому випадку, якщо знизиться газопроникність шихти, але останнє можливо лише за умови утворення великих кількостей рідини у великому об'ємі, що зазвичай не характерно для агломерації свинцевих концентратів. Подібні порушення процесу можливі, наприклад, при агломерації із застосуванням збагаченого киснем дуття. При розтіканні сульфідної рідини заповнюються тріщини і капіляри твердої шихти.

В процесі окислення сульфїду свинцю можливе збагачення сульфїдної рїдини металом. Це призводить до зниження температури плавлення сульфїдів і зменшення в'язкості розплаву. Первинним стійким продуктом окислення в умовах агломерації є оксид свинцю PbO, що має температуру плавлення 880 °C. У глеті розчиняються тугоплавкі компоненти шихти, в першу чергу кремнезем, оксид кальцію, оксидні сполуки цинку і залїза. Як показує експеримент, швидкїсть утворення свинцевого скла вища, нїж швидкїсть утворення феритів свинцю. Цим пояснюється той факт, що в готовому агломераті практично відсутня фаза PbO·Fe₂O₃. В процесі горіння сульфїдів можливо також утворення металевого свинцю, який, як і сульфїд свинцю, повинен окислюватися киснем повітря. Кінцевий вміст металевого свинцю в готовому агломераті повинен визначатися наступними чинниками: активнїстю PbO в розплавї, температурою і окислювальним потенціалом системи. У практиці відомі випадки, коли надмірне підвищення вмісту оксиду кальцію в багатїй свинцем шихтї приводило до інтенсивного витоплення металу в ходї агломерації. Це пов'язано з тим, що наявнїсть оксиду кальцію в свинцевому склї різко збільшує активнїсть PbO.

Процес агломерації швидкоплинний і нерівномірний. Фронт реакції пересувається по висотї шару шихти з рїзною швидкїстю. Охолодження розплаву змінного складу також здїйснюється нерівномірно, що приводить до неоднорїдностї структури готового свинцевого агломерату. При охолодженнї окисленої рїдкої фази спочатку з розплаву випадають тугоплавкі кристали цинкового мелїту і ферофранклїту. Розмїр цих кристалів не перевищує 10 мкм. Мїж каркасом з цих кристалів у мїру охолодження застигає свинцево-силїкатне скло.

Розтїкання і просочення твердих матерїалів рїдкими сульфїдами при агломераційному випаленнї свинцевих концентратів позитивно впливають на інтенсифїкацію процесу. Проте при заповненнї нескрїзних капїлярів і тонких трїщин кварцу і вапняку сульфїдним розплавом різко скорочується поверхня зїткнення цих дїлянок з киснем повітря. Так само сульфїдна рїдина, що просочила релїктові залишки вапняку, стає малорухливою унаслідок гетерогенїзації системи. Це приводить до того, що за короткий час активного

окислення в таких мікроділянках сульфідів не встигають окислюватися, що помітно знижує загальну десульфурізацію. У таких мікроділянках концентрація сульфідної сірки може досягати 20 %.

Шкідливий вплив відміченого явища може бути зменшено, якщо флюси подавати в шихту в тонко подрібненому стані. В цьому випадку за короткий час активного розвитку окислювального процесу вони встигатимуть асимілюватися свинцевим силікатним розплавом, що ліквідує передумови для їх просочення. Підвищенню десульфурізації повинно сприяти накопчення свіжій шихти на зерна оборотного агломерату крупністю 8...10 мм. При цьому розплав утворюється тільки у шарі біля поверхні, самі зерна оборотного агломерату за час окислення не встигнуть розплавитися, що знижує загальну кількість силікатної рідкої фази, що перешкоджає доступу кисню до сульфідів.

У шихту агломерації на багатьох свинцевих заводах вводять значну кількість свинецьвмісних кеків цинкового виробництва (10...25 %). Свинець в цих продуктах переважно знаходиться у формі сульфату. При температурах агломерації $PbSO_4$ переходить в рідкий стан. Це з'єднання задовільно стійке, тиск дисоціації його при 1200 °С не перевищує 10 Па. В той же час, як показують дослідження останніх років, сульфат свинцю може в значних кількостях і з високою швидкістю розчинятися в рідкому свинцевому склі. Загальне зниження активності сірки при цьому різко знижує ступінь десульфурізації при агломерації. За наявності в шихті або кеках твердого вуглецю сульфат часто відновлюється до сульфідів і при цьому розподіляється по всій масі агломерату у вигляді включень розміром в декілька мікрометрів. Сульфід свинцю при температурах агломерації володіє достатньо високим тиском пари. Значення тиску PbS при різних температурах приведені нижче:

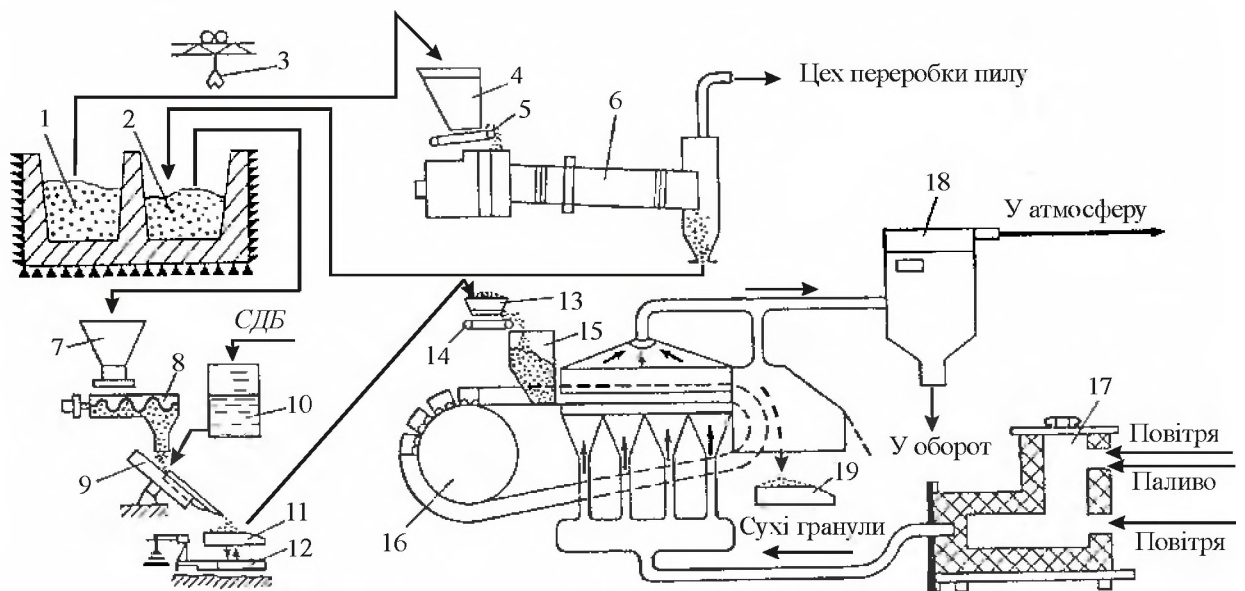
| | | | | |
|-----------------|-----|-------|------|-------|
| $t, ^\circ C$ | 800 | 900 | 1000 | 1100 |
| тиск PbS , Па | 46 | 442,6 | 2917 | 14012 |

Ступінь сублімації сульфідів свинцю, що контактує з різними підкладками флюсів, в процесі агломерації може досягати 15 %. PbS може окислюватися в пароподібному стані з подальшою кон-

денсацією продуктів окислення в холодніших ділянках шару шихти. Для стійкості процесу в шихту агломерації нерідко вводять дрібний кокс (коксік) у кількості 1...2 % (від маси шихти). Вплив його на агломерацію неоднозначний. Відновна дія вуглецю на утворення металевого свинцю при агломерації свинцевих концентратів може бути достатнє помітною, що небажано. Добавку коксіку слід рекомендувати при переробці бідних шихт, що володіють зниженою теплотворною здатністю, але при переробці багатих свинцевих концентратів необхідно утриматися від цієї добавки.

1.2.3 Технологія агломеруючого випалу

Технологічні схеми агломераційних цехів свинцевого виробництва різних заводів (рис. 1.20) мало розрізняються.



1 – відсік з початковою шихтою; 2 – відсік з підсушеною шихтою; 3 – кран-грейфер; 4,7,13,15 – бункери; 5,14 – живильник стрічковий; 6 – барабан сушильний; 8 – змішувач двохвальний; 9 – гранулятор чашковий; 10 – бак мірний; 11,19 – ємність мірна; 12 – ваги; 16 – агломашина; 17 – топка; 18 – фільтр рукавний

Рисунок 1.20 – Апаратурно-технологічна схема підготовки свинецьвмісної сировини

Відмінність стосується головним чином використання різних схем шихтовки і змішення матеріалів, застосування агломашин з просмоктуванням, або з дуттям і схем пило-газоочищення. Схеми включають вузли шихтовки, підсушення і грануляції, основний пе-

реділ - агломерацію на агломашині, вузол пило-газоочищення і ділянку оборотного агломерату. Ці переділи в тому або іншому технологічно-апаратурному оформленні обов'язково входять до складу будь-яких цехів агломерації свинцевих концентратів.

Приготування шихти. До складу шихти агломерації свинцевих концентратів входять концентрат, оборотний агломерат, флюси (кварц, вапняк, залізняк, піритовий огарок і так далі), іноді кокс або пиловугіль, цинкові кеки, що містять до 15...20 % Pb, і оборотний пил.

Свинцевий концентрат із збагачувальних фабрик на більшість свинцевих заводів доставляється в закритих металевих контейнерах. Дешеві флюси доставляються на завод найчастіше залізничним транспортом у відкритих гондолах, думпкарах, хоперах. Внутрішньо цехові оборотні матеріали (пил, кеки та ін.) подаються у відділення підготовки шихти внутрішньо-заводським транспортом, як правило, автомашинами. Можливе використання пневмо- і гідротранспорту. Оборотний агломерат і флюси дроблять в щічних і конусних дробарках до крупності (+6 –12) мм. Як вже наголошувалося, флюси доцільно дробити як можливо тонше – до (+1 –3) мм.

Для отримання якісних результатів при агломерації і подальшій шахтній плавці бажано мати сировину щодо постійного складу.

Свинцеві концентрати, що поступають на металургійні заводи, не мають постійного складу. Для того, щоб усереднити склад шихти, необхідно дотримуватися двох умов: добре перемішувати матеріали і створювати деякі запаси усередненої за складом шихти.

У сучасній практиці свинцевих заводів використовують два принципи шихтовки - бункерне і штабельне. У разі бункерної шихтовки строго розраховані кількості шихти з декількох бункерів одночасно подаються на транспортерну стрічку, де і здійснюється змішення. Використовуються живильники наступних видів: пластинчасті, тарілчасті, стрічкові, вібраційні. Матеріал, що подається, безперервно зважують на транспортерних вагах. Суть бункерної шихтовки полягає в тому, що між пластинчастим живильником і

збірним транспортером вбудований ваговий дозатор, сигнал з якого за допомогою регулятора подається на виконавчий механізм регулюючої заслінки бункера. Це дозволяє своєчасно коректувати склад шихти.

Другий спосіб шихтовки - пошарове штабелювання. Необхідні компоненти шихти по транспортерах поступають в закритий склад шихти. Матеріали з транспортерної стрічки розвантажують за допомогою скидаючого візка, який безперервно в автоматично заданому режимі рухається над трьома відсіками, розсипаючи компоненти шихти тонким шаром.

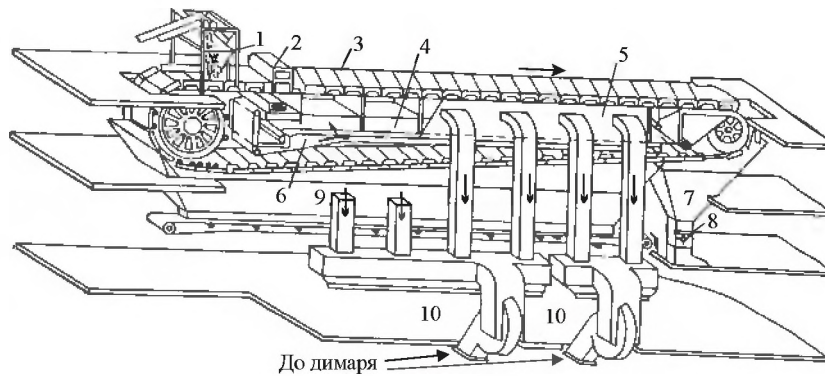
У кожному відсіку поступово утворюється при цьому штабель шихти завдовжки 60...70 м, шириною 16 м і висотою 5...6 м. Одного такого штабелю вистачає на 3...4 доби роботи заводу. При такому способі підготовки шихти досягається високий ступінь усереднювання: відхилення складу за свинцем і основними шлакоутворюючими за довжиною штабелю не перевищують 1,5...2 % (по масі). Тоді як один штабель знаходиться в роботі, інший стоїть в резерві, на третьому здійснюється закладка.

Питання про те, який з розглянутих видів шихтовки є раціональнішим, може у кожному конкретному випадку вирішити тільки економічний розрахунок. Хороше усереднювання і перемішування шихти при штабельній шихтовці, поза сумнівом, повинні привести до економії сировини, флюсів і палива унаслідок менших відхилень від заданого складу.

В той же час штабельна шихтовка, поза сумнівом, вимагає великих витрат засобів на капітальне будівництво закритих складів і заморожування оборотних коштів. В результаті збільшується частка незавершеного виробництва за рахунок великих кількостей багаті сировини, що зберігається на таких складах.

Останніми роками на більшості підприємств свинцевої промисловості прагнуть сумістити операції змішення і грануляції шихти.

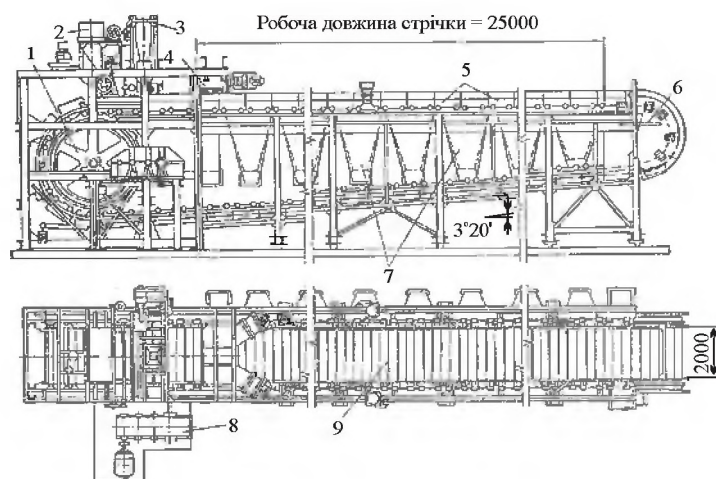
Конструкція агломашини. Схема агломашини, що працює з просмоктуванням повітря, зображена на рис. 1.21.



1 – живильник, 2 – горн запалювання, 3 – аглострічка з палетами, 5 – камери відсмоктування, 6 – транспортер, 7 – бункер агломерату, 8 – дробарка, 9 – бункер для просипи, 10 – ексгаустер

Рисунок 1.21 – Схема агломераційної машини, що працює з просмоктуванням повітря

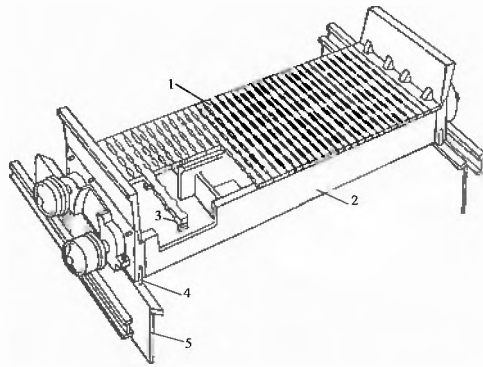
Машина є нескінченною стрічкою, що складається з візків (палет), що примикають одна до іншої та рухаються на рейках (рис. 1.22).



1 – зірочка приводна; 2 – живильник «ліжка»; 3 – живильника шихти; 4 – запальний горн; 5 – палети; 6 – зірочка ведуча; 7 – камера вакуумна; 8 – привід агломашини

Рисунок 1.22 – Агломераційна машина АКМ-50

Конструкція палети показана на рис. 1.23. Вся конструкція спирається на раму. Верхня частина рами розташована горизонтально, нижня - з нахилом від хвостової частини до головної. У головній частині машини встановлені зубчаті колеса діаметром до 6 м. Діаметр зубчатих коліс хвостової частини 2,1 м. Зуби коліс входять у зазори між роликами палет. Колеса при обертанні підштовхують візки, за рахунок чого здійснюється рух всієї стрічки.



1 – набір колосників, 2 – рама, 3 – колосник, 4 – ущільнення, 5 – стінка камери розрідження

Рисунок 1.23 – Палета агломераційної машини

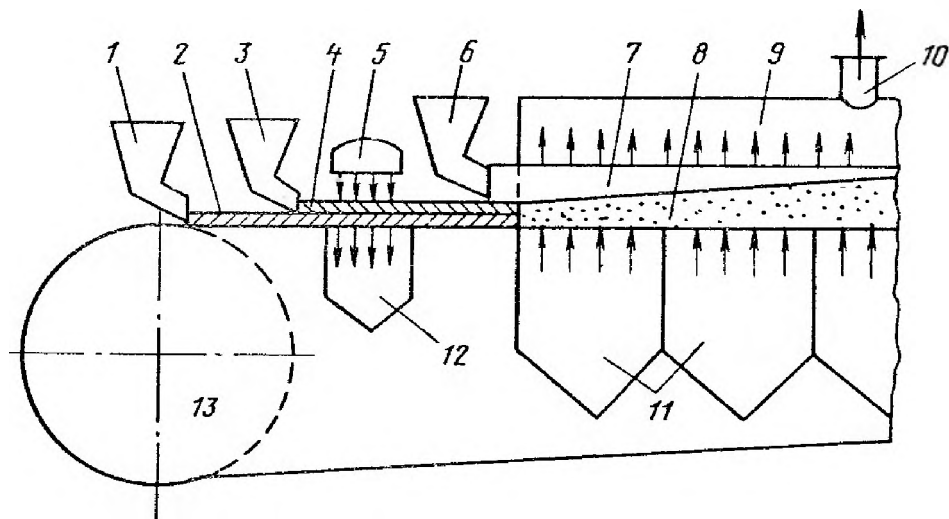
У хвостовій частині машини візки переходять на нижні напрямлюючі, по яких скачуються до приводного колеса в головній частині. Візки виготовляють з ковкого чавуну або сталі. Дном візка є набір колосників, через які продувають або просмоктують повітря. Короткі сторони палет обмежені сталевими бортами, що щільно примикають один до одного.

Довжина візка (ефективна ширина аглострічки) складає від 1,0 до 3,6 м. Для того, щоб зменшити викиди газу в цех і скоротити розубожування газів, що відходять, палети забезпечені ущільнюючим пристроєм, який є товстим гумовим листом, укріпленим з зовнішньої частини візка, з боку камери розрідження. Як ущільнювачі використовуються також залізні пластини з каналами для мастила. Між станинами аглострічки розташовані камери розрідження або камери для дуття у машинах, що працюють з дуттям знизу. Майже на всіх заводах головна і хвостова частини машин, а на деяких підприємствах і всі аглострічки щільно укріті металевими кожухами, що виключає попадання в цех шкідливих газів.

Ефективна (робоча) площа агломашин на різних заводах коливається в дуже широких межах: від 6 до 96 м². Останніми роками намічається тенденція до збільшення площі агломашин, оскільки в умовах крупних заводів це знижує капітальні і експлуатаційні витрати. У хвостовій частині агломашини є бункер для прийому готового агломерату. На машинах з просмоктуванням розрідження в камерах створюється за допомогою ексгаустерів. На вітчизняних заводах в більшості випадків встановлені ексгаустери, які забезпе-

чують розрідження (без урахування підсосів) 1,5...4,0 кПа. На машинах з дуттям повітря в камери подають за допомогою вентиляторів, що забезпечують надмірний тиск 2...3 кПа.

Робочі операції. Підготовлену шихту транспортерами подають в бункер над аглострічкою. З бункера шихту за допомогою різних типів живильників засипають на палети аглострічки. У практиці використовують маятникові, човникові, вібраційні і інші види живильників. На багатьох заводах безпосередньо перед завантаженням шихти на палети засипають так зване ліжко – шар оборотного агломерату завтовшки 200...400 мм. Це робиться для того, щоб зменшити небезпеку приварювання витоплюваного свинцю до колосників палет. Для машин, що працюють з просмоктуванням, висота шару агломерату на візках агломашини коливається від 100 до 400 мм. Вибір оптимальної висоти шару – важливе технологічне завдання, оскільки кількість просмоктуваного через шихту повітря залежить не тільки від загальної газопроникності шихти, але і від опору, що є функцією висоти шару. На машинах, що працюють під дуттям, схема завантаження шихти на палети виглядає інакше (рис. 1.24).



1 – живильник «ліжка»; 2 – шар «ліжка»; 3 – живильник запального горну; 4 – шар для запалення шихти; 5 – горн запалювальний; 6 – живильник основної шихти; 7 – шар сирової шихти; 8 – шар обпаленої шихти; 9 – ковпак, що вкриває; 10 – газохід для відведення газів; 11 – камери для дуття; 12 – камера вакуумна; 13 – зірочка аглострічки приводна

Рисунок 1.24 – Схема роботи агломераційної машини, що працює під дуттям

Шихту запалюють шляхом просмоктування повітря через тонкий шар шихти (200...400 мм) і вже після загоряння на шар, що горить, повторно завантажують основну масу шихти. Схеми завантаження шихти можуть бути різними. У машинах з просмоктуванням шихту, засипану на палети, вирівнюють за допомогою вертикальної укріпленої сталеві плити, і у міру руху візків вона потрапляє в зону запального горну. Горн опалюється за допомогою форсунок, розташованих в склепінні. Як паливо використовують мазут або природний газ. Температура в зоні запалення 1000...1200 °С. Це приводить до займання всіх сульфідних складових шихти і коксикю, якщо він входить до складу шихти. Під палетами агломашини створено розрідження 2...4 кПа, що дозволяє просмоктувати через шихту, що горить, 10...12-кратний проти стехіометричного значення надлишок повітря. Це забезпечує стійкий перебіг автогенного горіння сульфідів шихти. Контроль і управління процесом ведуть зазвичай за допомогою регулювання швидкості руху аглострічки, збільшуючи її при тонкому шарі і хорошій газопроникності і, навпаки, уповільнюючи при невисокій швидкості горіння сульфідів. У виробничих умовах температура газів, що відходять, складає 140...170 °С.

Температуру газів, що відходять, можна частково регулювати шляхом зміни кількості повітря, що просмоктується, з урахуванням підсосів через нещільність конструкції. Зазвичай об'єм підсосів складає ~50 % від кількості повітря, що подається. Робота на відносно невисокому розрідженні повітря при хорошій газопроникності шихти повинна забезпечити оптимальні режими процесу. При нормальній роботі аглострічки в хвостову частину машини агломерат поступає повністю спечений і частково охолоджений. На більшості свинцевих підприємств проводять одностадійне випалення концентратів, досягаючи цього за рахунок збільшення частки оборотного агломерату. Агломерат в хвостовій частині машини має ще високу температуру (до 400 °С). Для транспортування агломерату в плавильний цех і переробки обороту необхідно спік охолодити. Зазвичай спік охолоджують водою в різного типу охолоджувачах. Після охолодження агломерат піддають дробленню і класифікації по крупності. Про оптимальну крупність агломерату, яка необхідна для

шахтної плавки, єдиної думки немає. На різних заводах, як додатний, використовується агломерат крупністю від 3 до 15 мм. Частину, що залишилася, подрібнюють в щічних, конусних, зубчатих або валкових дробарках в одну або дві стадії і повертають як оборот у шихтувальне відділення.

Технологічні показники процесу агломерації. Процес агломерації свинцевих шихт з теплотехнічних позицій по суті є операцією інтенсивного спалювання малокалорійного палива (теплотворна здатність різних свинцевих концентратів знаходиться в межах 2300...2700 кДж/кг концентрату). Тому технологічні показники процесу агломерації в значній мірі залежать від його ефективної організації. Розглянемо вплив цих чинників детальніше.

Найважливіший показник процесу – вміст сульфідної сірки в шихті. Теплотворна здатність концентратів залежить від вмісту в них сульфідів. Вміст сірки в свинцевих концентратах коливається від 14 до 20 %. Не дивлячись на низьку теплотворну здатність цього матеріалу, тепла, що виділяється при його спалюванні на аглострічці без флюсів і обороту, з лишком вистачило б не тільки на підтримку автогенного режиму горіння, але і на повне розплавлення всієї маси шихти, що привело б до аварійної зупинки машини. В результаті розубоження шихти оборотним агломератом із вмістом 0,7...2,0 % S і оксидними флюсуючими добавками вміст сірки в шихті знижується до 5...8 %. Цієї кількості сірки, як показує практика роботи свинцевих заводів, цілком достатньо для підтримки теплового балансу процесу (табл. 1.7).

Таблиця 1.7 – Тепловий баланс агломашини

| № | Прихід тепла | % | № | Витрата тепла | % |
|---|---------------------------------|-----|-------|---------------------------------|-----|
| 1 | Тепло від екзотермічних реакцій | 60 | 1 | Тепло від ендотермічних реакцій | 7 |
| 2 | Тепло запального горну | 23 | 2 | Тепло випаровування вологи | 12 |
| 3 | Фізичне тепло шихти і повітря | 17 | 3 | Тепло з агломератом | 18 |
| | Разом | 100 | 4 | Тепло з газами, що відходять | 52 |
| | | | 5 | Інші види втрат | 11 |
| | | | Разом | | 100 |

Продуктивність агломераційних машин за агломератом залежить від концентрації сірки в шихті. При переробці багатих свинцевих концентратів (65...70 % Pb) з низьким вмістом сірки продуктивність агломашин досягає 12...20 т/(м²·добу) і, навпаки, при випаленні високосірчистих концентратів (не вище 45 % Pb в концентраті) вона падає до 4...5 т/(м²·добу). Питома продуктивність агломашин за випалюванням сірки, не дивлячись на відмінність сировини, коливається в межах 0,7...1,3 т/(м²·добу).

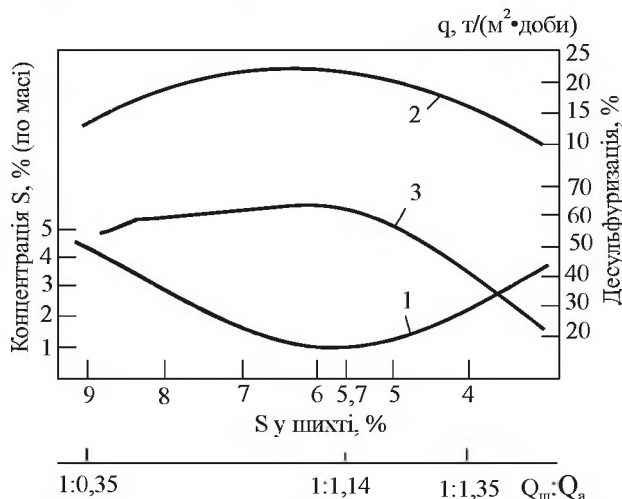
Зазвичай висота шару шихти на аглострічці знаходиться в межах 150...400 мм, а швидкість руху палет не перевищує 15...30 мм/хвилину. На повноту вигорання сірки на аглострічці, як і при будь-якому іншому варіанті шарового спалювання палива, великий вплив робить витрата повітря, що просмоктується або продувається через шар шихти, що горить. Раніше, при розгляді термодинаміки процесу, наголошувалося, що для забезпечення високої десульфуризації необхідно мати надлишок повітря проти стехіометрії реакції горіння сульфідів. Повітря, що просмоктується або продувається через шихту, що горить, виконує двояку роль. Основна його функція – використання кисню для окислення сульфідів, допоміжна – підсушення і підготовка сирової шихти до запалення, а також охолодження готового агломерату.

У практиці свинцевих заводів оптимальна витрата повітря, що просмоктується через шихту, перевищує теоретично необхідну кількість для окислення сульфідів в 10...12 разів і складає приблизно 1 м³ на 1 м²/хв. площі робочої частини аглострічки. У машин, що працюють з продувкою, ця величина декілька менше.

Прагнення інтенсифікувати процес випалювання сірки з шихти привело до думки про можливість збагачення повітря, що подається на агломашину, киснем. Ймовірно, найпростіше це може бути здійснено на машинах з дуттям, упродовжених, наприклад, на Чимкентському свинцевому заводі (Казахстан). На перші дев'ять камер агломашини з дуттям подають повітря, збагачене киснем до 24...26 %. У зв'язку з величезною надмірною витратою повітря по відношенню до необхідного для окислення сульфідів витрата кисню також вельми велика. Збагачення дуття киснем дозволило збільшити продуктивність агломашини на 15 %, скоротити втрати свинцю з пилом на 0,5 %, що дало загальне підвищення витягування на заво-

ді на 0,05 %. Крім того, при використанні дуття, збагаченого киснем, вдається стійко отримувати гази, що містять 3,5...6,2 % SO₂, які використовуються для отримання сірчаної кислоти.

Швидкість процесу може рости при окисленні твердої шихти головним чином в період займання сульфідів. При правильній організації процесу через одиницю площі продувається менша кількість повітря, що приводить до деякого збагачення газів по SO₂ і збільшенню температури в шарі. Останнє приводить до місцевих перегрівів шихти аж до повного її розплавлення і погіршення газопроникності в окремих ділянках. Розглядаючи доцільність використання кисню в процесі агломерації, необхідно відзначити недоліки даної технології, до яких відносяться невиправдано велика витрата кисню при низькому коефіцієнті його використання, що пов'язане з специфічними умовами процесу агломерації, а також порушення нормального ходу процесу в результаті оплавлення шихти в окремих зонах. Висловлюються міркування про те, що деякого поліпшення показників процесу можна добитися дешевшим шляхом за рахунок кращої підготовки шихти. На показники агломерації в значній мірі впливають кількість і крупність оборотного агломерату й спосіб підготовки шихти (грануляція або відсутність обкатування). Крупність оборотного агломерату повинна знаходитися в межах 6...10 мм. Дослідження, проведені на заводі "Електроцинк" (м. Владікавказ, Росія) дозволили встановити вплив кількості оборотного агломерату, що вводиться в шихту, на її якість (рис. 1.25).



1 – вміст сірки в готовому агломераті; 2 – питома продуктивність за агломератом, q; 3 – десульфуризація; Q_ш – загальна маса шихти; Q_а – кількість оборотного агломерату

Рисунок 1.25 – Зміна показників спікання свинцевої шихти у міру розбавлення її свинцевим агломератом

Як видно з рис. 1.25, для вибраного складу шихти криві основних показників випалу проходять через максимум, що відповідає ~5,7 % концентрації сірки в шихті; співвідношення свіжа шихта: оборот $Q_{ш} : Q_a = 1 : 1,14$. У міру наближення до цієї межі зменшується усадка агломерату при 1000 °С, що відповідає підвищенню температури розм'якшення, зростає до 18 мм/хв. вертикальна швидкість спікання, знижується до 2,2 % залишкова концентрація сірки в агломераті, зростає до 1050 °С максимальна температура в шарі і росте до 24 т/(м²·добу) питома продуктивність за агломератом.

Наявність максимуму в показниках агломерації залежно від кількості доданого обороту обумовлена впливом двох протилежних чинників. При збільшенні кількості оборотного агломерату поліпшується газопроникність шихти, що сприяє кращому окисленню сульфідів в шарі. Збільшення кількості оборотів в шихті агломерації автоматично знижує вміст в шихті основного палива – сульфідів. Це призводить до зниження температури в шарі, зменшенню десульфуризації унаслідок зниження активності сірки і меншому утворенню рідких фаз, а кінець кінцем - до погіршення всіх показників агломераційного процесу. Залежності носять загальний характер, проте при зміні складу сировини оптимальний вміст оборотів в шихті може бути зміщено в ту або іншу сторону.

На більшості заводів світу утилізація сірки при випаленні свинцевих концентратів не перевищує 40 %. При цьому на виробництво сірчаної кислоти, як правило, прямують гази з підвищеним вмістом SO₂ з середніх камер агломашини. На багатьох заводах гази камер запалення і хвостової частини аглострічки, що містять 0,5...1,0 % SO₂, викидаються в атмосферу. Гранично допустимі концентрації SO₂ в газах, що відходять, 10...6 кг/м³. Крім того, сама сірка, що викидається в повітря в процесі агломерації, представляє велику цінність. Основне утруднення, що виникає при оцінці можливості її переробки в сірчану кислоту, полягає в низькій концентрації SO₂ в газах, що відходять, при великому об'ємі останніх. Економічно доцільною вважається переробка газів, що відходять, у яких міститься не менше 3,5 % SO₂.

Підвищенню витягання SO_2 з газів, що відходять, може сприяти введення так званої схеми рециркуляції. Дійсно, якщо кількість кисню в повітрі, що подається на агломерацію, в 8...12 разів перевищує теоретично необхідне, то в газах, що відходять, його концентрація повинна бути в межах 16...18 %. Якщо ці гази повторно повернути на агломерацію, то при деякому можливому зниженні продуктивності можна отримати кондиційні по SO_2 гази без збагачення повітря киснем: гази агломашини, що відходять, містять 4,5...5,5 % SO_2 і використовуються для виробництва сірчаної кислоти. Продуктивність агломашини при цьому мало відрізняється від продуктивності звичайної агломашини (8,0...12,5 т/м² агломерату на добу).

Заслуговує уваги досвід деяких свинцево-цинкових підприємств, на яких гази агломашин, що містять 2,5...3,0 % SO_2 , після очищення від пилу прямують на змішення з газами печей киплячого шару цинкового виробництва з щодо високою концентрацією сірчистого газу. Гази агломашин, що відходять, можуть бути і безпосередньо подані на випал цинкових концентратів, як це практикується на деяких японських заводах, що ще більш підвищить в них вміст SO_2 при деякому зниженні продуктивності печей випалу.

Як при роботі агломашин з просмокуванням, так і з дуттям газів, що відходять, виносять з собою до 2 % пилу від початкової шихти. Температура газів, що відходять, коливається залежно від апаратурного оформлення і технології ведення процесу від 100 до 450 °С. Пил, що виноситься газовим потоком, можна умовно розділити на два види. Один вид представлений грубим пилом з розміром частинок від 5 до 100 мкм, склад яких мало відрізняється від складу шихти. Інший вид пилу - продукт возгону і конденсації деяких компонентів і сполук шихти. Розмір цих частинок 0,5...1,2 мкм при щільності 4500...6500 кг/м³. Хімічний склад такого пилу сильно відрізняється від складу початкової шихти. Загальний середній склад пилу свинцевих заводів наступний, %: 60...62 Pb; 2...6 Zn; 1...3 As; 0,5...2,0 Cd; 12...16 S; 1...5 Sb; до 250 г/т Ag.

Грубий пил осідає в бункерах, газоходах, що мають нерідко довжину 100 м і більш, циклонах, водоохолоджуваних скруберах. Грубий пил є оборотом агломераційного цеху. При проходженні через відкриті газоходи температура пило-газової суміші, особливо в зимовий час, знижується до 55...90 °С. Пило-газова суміш після такого природного охолодження може бути направлена на уловлювання в сухі або мокрі електрофільтри, швидкісні скрубери, а найчастіше в рукавні фільтри, в яких використовуються синтетичні фільтрувальні тканини, здатні працювати при температурах до 200 °С. Скловолокно витримує температури до 300 °С.

Уловлений тонкий пил пневмотранспортом або шляхом контейнерного перевезення направляють в цех отримання кадмію або у виробництво рідкісних металів. Загальне витягування свинцю на стадії агломерації з урахуванням витягування його з пилу досить високо і нерідко досягає 98...99 % (по масі).

1.3 Шахтна плавка свинцевого агломерату

1.3.1 Загальні закономірності шахтної плавки

У 1970 році біля 90 % свинцю в світі вироблялося за схемою «агломерація - шахтна плавка» в звичайних шахтних печах або плавкою в печах фірми Imperial Smelting (ISF), яка конкурує з нею. До 2003 р. частка цих процесів в переробці рудної свинцевої сировини знизилася до 62,7 % (у шахтних печах - 51,1 %; ISF - 11,6 %).

Шахтна плавка призначена для отримання чорного свинцю (веркблею) з свинцевого агломерату. Основна маса свинцю і міді знаходиться в агломераті в окисленій формі. Також у вигляді оксидів присутні в агломераті залізо і цинк. Найпростіший спосіб виділення металів з оксидів - відновлення їх вуглецевими відновниками. Проте при цьому процес відновлення повинен відрізнитися селективністю. Плавка агломерату складається з ряду окремих хімічних перетворень у міру проходження його через шахтну піч. При цьому протікають три основні процеси: відновлення, шлакоутворення і сульфидування. Одночасно паливом і відновником в шахтній печі служить кокс, який завантажують у піч.

Відновлення, в основному, протікає за реакцією



Відновником в шахтній печі служить газоподібна суміш вуглецю, що утворюється при спалюванні коксу, яка омиває частинки агломерату, відновлює оксид свинцю до металу, окислюючись при цьому до двооксиду вуглецю. Одночасно зі свинцем відновлюються оксиди і інших металів.

Шлакоутворення полягає в з'єднанні в сплаві між собою елементів порожньої породи: кварцу, вапняку, двооксиду заліза, глинозему і інших елементів. Процес протікає при температурі вище 1000 °С і після того коли відновиться основна маса оксидів свинцю.

Сірка, яка не була видалена з агломерату при випалі, сульфидує мідь, яка разом з іншими сульфідами утворює поліметалічний штейн, що сприяє її відділенню від веркблею і шлаку. Свинець і мідь повинні бути відновлені до металу, магнетит, що входить до складу ферофранклініту, - до оксиду заліза (II). Остання обставина необхідна для зниження втрат металів зі шлаком. В той же час не можна допустити відновлення оксидів заліза до металу. Це пов'язано з тим, що металеве залізо має температуру плавлення 1535 °С, що значно перевищує температуру, яка підтримується в горні шахтної печі.

На практиці у разі порушення технологічного режиму при створенні високо-відновної атмосфери металеве залізо, що утворюється, в твердому стані захаращує горн шахтної печі, утворюючи, так звані, залізні жуки.

Процес селективного відновлення оксидів в шахтній печі відносно нескладно здійснити у зв'язку з великою відмінністю спорідненості до кисню у даних елементів. При підвищеному вмісті міді в шихті при плавці отримують ще один рідкий продукт - штейн. В принципі поліметалічний штейн можна було б і не отримувати, переводячи всю мідь в чорновий свинець. На рис. 1.26 показана діаграма стану системи Pb-Cu, з якої виходить, що при 950 °С в рідкому свинці розчиняється до 10 % Cu.

Проте при зниженні температури навіть до 700 °С розчинність міді в свинці різко зменшується. Температура в горні печі і, особ-

ливо, в сифоні нерідко знижується до таких меж, що приводить до утворення настилів з твердого розчину свинцю в міді (шликерів), які можуть захарастити горн і перекрити сифоновий випуск.

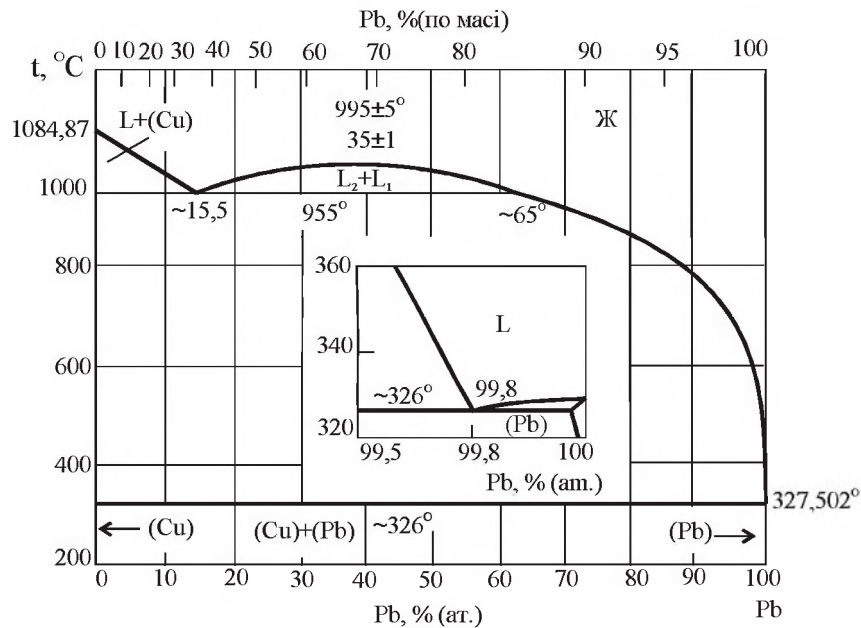


Рисунок 1.26 – Діаграма стану системи свинець-мідь.

Флюси зазвичай безпосередньо в піч не завантажують, їх вводять в шихту агломерації. На деяких підприємствах в піч завантажують залізну стружку для відновлення залишків сульфїду свинцю до металу. У завантаження печі також можуть входити оборотні матеріали, наприклад мідні шликери рафінувального цеху, оборотний шлак. Через фурми в шахтну піч подають повітряне дуття, необхідне для горіння коксу. На ряду заводів використовують дуття, збагачене киснем до 24...30 %.

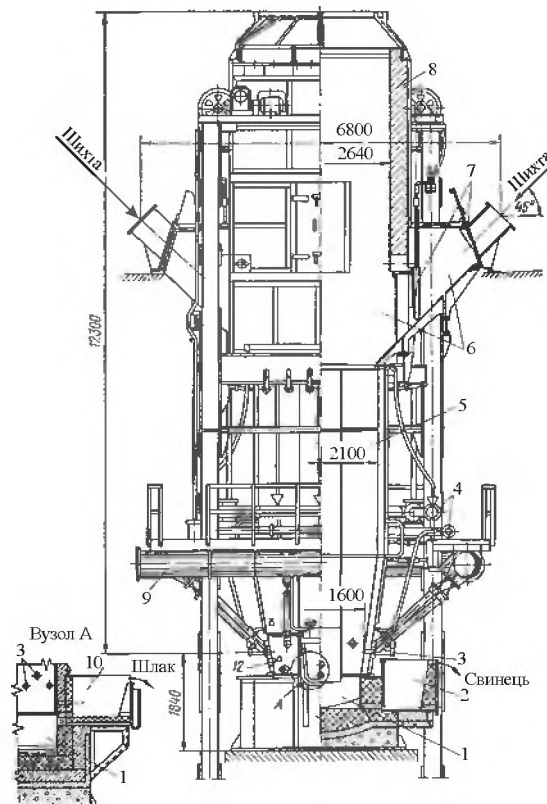
Продуктом шахтної плавки є чорновий свинець, який прямує на рафінування. На деяких заводах спільно зі свинцем отримують поліметалічний штейн. Небажаним рідким продуктом, який іноді отримують при плавці, є шпейза - складний розчин миш'яку, сурми, заліза, свинцю, міді і інших металів. Шпейза має високу температуру плавлення, велику щільність, її шар розташовується між свинцем і шлаком, перешкоджаючи хорошему розділенню фаз. У шпейзі концентрується деяка кількість благородних металів. Оксидні сполуки концентруються в цинквмістному шлаку, який прямує на подальшу переробку для витягання цинку. Запилені пічні гази проходять пиловловлюючі пристрої і потім викидаються в атмосферу.

Грубий пи́л повертають в шихту агломерації, а тонкий пи́л направляють на виробництво кадмію або рідкісних металів. Шахтна відновна плавка призначена для отримання чорного свинцю зі свинцевого агломерату, при цьому переслідуються наступні цілі:

- отримання максимальної кількості свинцю у вигляді чорного металу, в якому концентруються золото, срібло і розчиняються інші цінні метали (мідь, вісмут, сурма, миш'як, олово, телур);

- ошлакування порожньої породи і перекид в шлак можливо більшої кількості цинку, присутнього в агломераті.

Свинець в агломераті представлений в основному силікатами, феритами і оксидом (глетом), які можуть бути відновлені при температурі вище 1000 °С до металевого свинцю вуглецем (коксом), його похідним - оксидом вуглецю, метаном, природним газом. Найбільш відповідний для виплавки свинцю металургійний апарат - шахтна піч, оскільки в ній легко створити і регулювати відновну атмосферу (рис. 1.27).



1 – горн; 2 – сифон для випуску веркблею; 3 – фурми; 4 – колектори системи водяного охолодження; 5 – шахта печі; 6 – колошник; 7 – завантажувальний шибер; 8 – шатер колошника; 9 – колектор для підведення дуття; 10 – сифон для випуску шлаку.

Рисунок 1.27 – Шахтна піч свинцевої плавки

Піч повністю кесонована, має чотири яруси кесонів: фурменні, надфурменні, колошникові і газохідні. Конструкція шахтної печі свинцевої плавки з водяним охолодженням мало відрізняються від конструкції печей мідної і нікелевої плавки. Можна лише відзначити дві особливості: це менший розмір печі ($7 \dots 13 \text{ м}^2$ в області фурм), що пов'язане з переробкою багатого агломерату, і наявність сифонного випуску свинцю з внутрішнього горну. Зазвичай використовують печі прямокутного перетину.

Як металургійне паливо при свинцевій шахтній плавці застосовують кокс, який завантажують в піч пошарово з агломератом. У нижній частині печі - горні скупчуються рідкі продукти плавки: чорновий свинець і шлак. Вище за шар шлаку розташований стовп шихти, нижня частина якого ($0,5 \dots 1,0 \text{ м}$) складається з розжареного коксу (фокус печі).

Для забезпечення потрібної інтенсивності горіння коксу, теплового режиму плавки і створення газової атмосфери у фокус печі подають через фурми стисле повітря. Температура у фокусі печі досягає $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Пічні гази проходять через товщу шихти, нагрівають її і беруть участь в реакціях відновлення окислених сполук свинцю і інших металів. Температура газів на виході з печі (у колошнику) складає $200 \dots 400 \text{ }^\circ\text{C}$.

У міру вигорання коксу і видалення свинцю і шлаку з печі стовп шихти ($4 \dots 6 \text{ м}$) поволі ($\sim 1 \text{ м/год.}$) опускається вниз і вільний простір в печі поповнюють черговими порціями (колошами) агломерату і коксу. Температура шихти в стовпі поступово зменшується від фокусу до зони завантаження.

Рідкі продукти, що утворюються в ході плавки, стікають вниз, проходять фокус печі і збираються у внутрішньому горні печі, де відстоюються і розшаровуються за щільністю: зверху шлак, знизу чорновий свинець. Чорновий свинець і шлак випускають з печі у міру накопичення.

1.3.2 Термодинаміка процесу відновної шахтної плавки

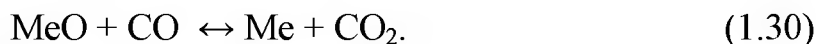
У агломераті значна частина металів знаходиться у вигляді оксидів. Відновлення оксидів металів твердим вуглецем (коксом) може відбуватися в результаті протікання реакції



Для успішного протікання реакції (1.29) необхідний тісний контакт між реагуючими речовинами. У шахтну плавку поступають тільки крупношматкові складові шихти, які завантажують в піч поспідовно один за одним, утворюючи самотійні шари по висоті печі. Поверхня контакту між твердим вуглецем і оксидами металів у верхніх горизонтах (шарах) печі незначна, тому роль твердого вуглецю як відновника тут мала. Реакція (1.29) протікає вельми інтенсивно у фокусі печі, коли розплавлені оксиди і інші рідкі продукти плавки просочуються у горн через шар розжареного коксу.

Набагато інтенсивніше у верхніх горизонтах печі протікають процеси відновлення оксидів металів газоподібними відновниками, що утворюються в ході плавки: оксидом вуглецю і воднем. Газоподібні відновники легко проникають в пори агломерату безпосередньо до місця реакції і відновлюють оксиди і інші сполуки свинцю.

Основний відновник свинцевої шахтної плавки - оксид вуглецю. Відновлення оксидів металів оксидом вуглецю відбувається в результаті протікання наступної реакції:



Реакція (1.30) зворотна. Залежно від умов, в яких протікає реакція, може відбуватися або відновлення оксиду металу оксидом вуглецю, або окислення металу діоксидом вуглецю (CO_2). Рівняння константи рівноваги цієї реакції

$$K_p = \frac{\alpha_{[\text{Me}]}}{\alpha_{[\text{MeO}]}} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}, \quad (1.31)$$

де p_{CO_2} і p_{CO} - парціальний тиск CO_2 і CO у газовій фазі, рівноважній по відношенню до металу і його оксиду;

$\alpha_{[\text{Me}]}$ - активність металу в металевій фазі (у чорновому свинці);

$\alpha_{[\text{MeO}]}$ - активність оксиду металу в оксидній фазі.

Якщо MeO і Me є самотійні взаємно нерозчинні фази, що конденсують, то їх активності можна вважати постійними величинами. Константа рівноваги реакції (1.31) в цьому випадку буде рівна відношенню парціального тиску CO_2 і CO у газовій фазі, рівноважній з MeO і Me :

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)_{\text{рівн.}} \quad (1.32)$$

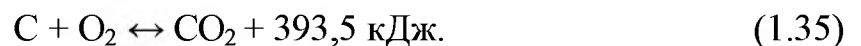
Напрямок протікання реакції (1.31) в умовах свинцевої шахтної плавки залежить від складу газової фази в печі. Відновлення оксиду металу відбувається за умови

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} < K_p, \quad (1.33)$$

а окислення металу за умови

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} > K_p. \quad (1.34)$$

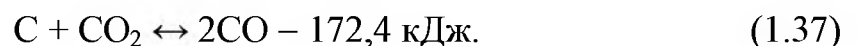
Склад газової атмосфери печі формується в результаті горіння коксу. В ході відновної плавки кокс доходить до області фурм і утворює в цьому місці постійний шар. За рахунок кисню дуття у фокусі печі відбувається окислення вуглецю коксу:



Склад газової атмосфери печі формується в результаті горіння коксу. В ході відновної плавки кокс доходить до області фурм і утворює в цьому місці постійний шар. За рахунок кисню дуття у фокусі печі відбувається окислення вуглецю коксу:



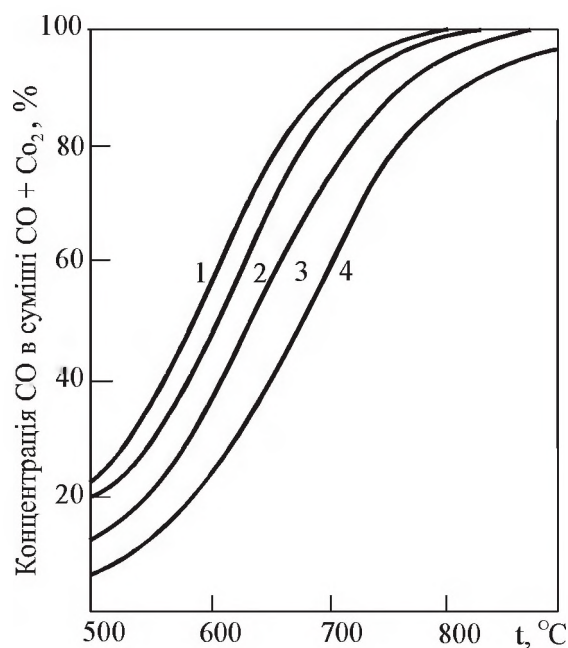
Тепло, що виділяється при цьому забезпечує нагрів і розплавлення компонентів шихти, а також підтримує тепловий режим шахтної плавки. Кисень повітря у фокусі печі витрачається практично повністю. Залишковий вміст кисню в колошникових газах складає 1...2 %. Діоксид вуглецю у складі пічних газів, нагрітих до 1400...1500 °С, піднімається вгору і вступає у взаємодію з розжареним коксом:



Цю реакцію окислення твердого вуглецю діоксидом вуглецю називають реакцією газифікації твердого вуглецю або реакцією Бу-

дуара. Реакція (1.37) протікає з поглинанням тепла і супроводжується збільшенням об'єму газової фази. Отже, відповідно з правилом Ле-Шательє, рівновага даної реакції зрушується у бік утворення оксиду вуглецю при підвищенні температури і при зниженні тиску в системі C-CO-CO₂ ($p_{\Sigma}=p_{CO}+p_{CO_2}$).

На рис. 1.28 приведена залежність вмісту CO у системі C-CO-CO₂ від температури і тиску. В умовах свинцевої шахтної плавки p_{Σ} змінюється в межах 25...50 кПа. Отже, в атмосфері шахтної печі міститься значна кількість CO, необхідного для відновлення оксидів металів.

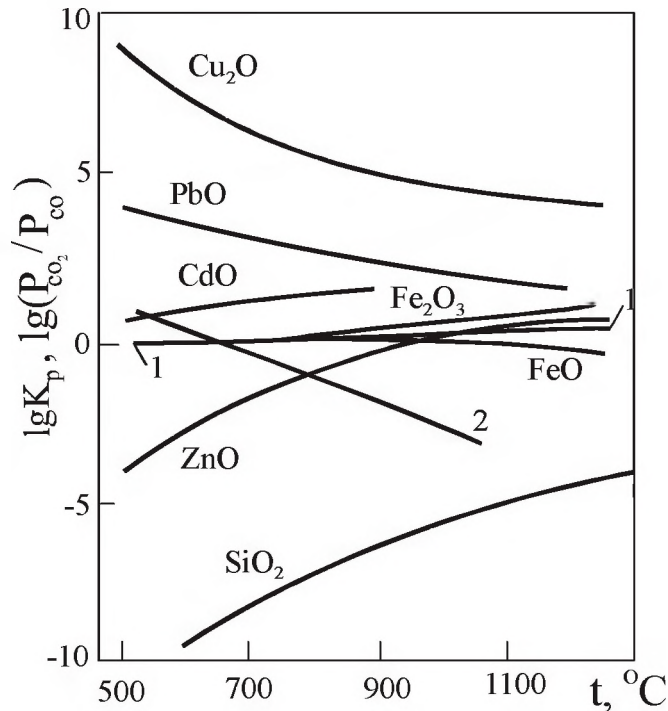


1 – холодне повітряне дуття; 2 – дуття, збагачене киснем до 27,5 %; 3 – повітряне дуття, нагріте до 400 °С; 4 - відстань від стінки кесона

Рисунок 1.28 – Зміни відношення кисню в газах по ширині печі (1 – початковий стан)

На рис. 1.29 наведені температурні залежності K_p реакцій відновлення оксидів деяких металів, а також рівноважні при даній температурі співвідношення для реакції Будуара і сталі співвідношення $(p_{CO_2}/p_{CO})_B$ у газовій фазі свинцевої шахтної плавки. На величину співвідношення $(p_{CO_2}/p_{CO})_Г$ у газовій фазі свинцевої шахтної плавки впливає реакція Будуара. Проте на формування газової фази впливають і інші реакції, наприклад реакція (1.29), тому фактичне відношення $(p_{CO_2}/p_{CO})_Г$ у печі значно вище, ніж очікуване з реакції

Будуара. Відношення $(p_{CO_2}/p_{CO})_Г$ у колошникових газах зазвичай коливається в межах 2:3. Як впливає з рис. 1.29, умови виразу (1.32) задовольняють оксиди Cu_2O , PbO , CdO , Fe_2O_3 , а при високих температурах ZnO (зверху $1100^\circ C$). Оксид Fe_3O_4 відновлюється в умовах шахтної плавки до FeO , але FeO при цьому до металу не відновлюється.



1 – $(p_{CO_2}/p_{CO})_Г$ і 2 – $(p_{CO_2}/p_{CO})_Б$ при $p_{\Sigma}=50$ кПа

Рисунок 1.29 – Температурна залежність константи рівноваги реакції відновлення оксидів металів (K_p),

В ході шахтної плавки оксиди металів частково розчиняються у шлаку. Їх подальше відновлення йде з розплаву. В цьому випадку відповідно до рівняння (1.31) рівноважне відношення p_{CO_2}/p_{CO} у газовій фазі зростатиме зі збільшенням активності оксиду в шлаковому розплаві і зі зменшенням активності металу в чорновому свинці:

$$\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)_{\text{рівн}} = K_p \cdot \frac{\alpha_{[MeO]}}{\alpha_{[Me]}} \quad (1.38)$$

Оскільки концентрація (активність) оксиду металу в шлаковому розплаві завжди нижча, ніж в чистому вигляді, то і значення рівноважного відношення $(p_{CO_2}/p_{CO})_Г$ у газовій фазі при відновленні

оксиду металу з розплаву повинно бути завжди нижче за значення, наведене на рис. 1.29 для чистого оксиду.

Крім того, у міру відновлення оксиду металу концентрація його в шлаковому розплаві знижується, а отже, повинно знижуватися і відношення $(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})_{\text{рівн}}$. Це означає, що для продовження реакції відновлення оксиду металу з розплаву газове середовище в шахтній печі повинне бути все більш відновним.

Але як тільки $(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})_{\text{рівн}}$ знизиться до лінії 1 на рис. 1.28, тобто буде вичерпана відновна здатність газової фази шахтної плавки, подальше відновлення металу з шлакового розплаву стане неможливим. Тому в умовах шахтної плавки отримати шлак, що зовсім не містить свинцю, не можна. З рівняння (1.37) виходить, що рівноважний вміст металу, наприклад свинцю, в шлаковому розплаві при даному складі газової фази рівняється

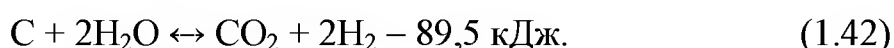
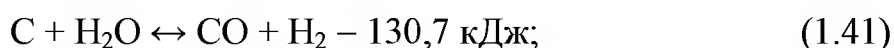
$$\alpha_{[\text{MeO}]} \geq \frac{\alpha_{[\text{Me}]}}{K_p} \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)_r. \quad (1.39)$$

Для свинцю $\alpha_{[\text{Me}]}$ практично рівна 1,0 і залишковий вміст (активність) свинцю в шлаку однозначно залежить від складу газової атмосфери шахтної плавки. Склад газової фази шахтної плавки обумовлює втрати розчиненого в шлаку свинцю (близько 1 %). Прагнення максимальне знизити втрати свинцю зі шлаком приводить до створення в печі більш відновної атмосфери з метою зменшення $(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})_r$. Але при надмірному збільшенні частки CO у суміші газів CO+CO₂ стає можливим відновлення оксидів FeO і ZnO, що вельми небажано. З іншого боку, з рівняння (1.37) виходить, що умови відновлення оксиду металу-домішки поліпшуються, якщо його активність в чорновому свинці знижується. З цієї причини принципово неможливо отримати свинець, що не містить домішок інших металів. Максимальна концентрація в чорновому свинці металу-домішки залежить від вмісту його в шлаку і складу газової фази свинцевої шахтної плавки:

$$\alpha_{[\text{Me}]} \geq \frac{K_p \cdot \alpha_{[\text{MeO}]}}{\left(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} \right)_r}. \quad (1.40)$$

Відновлення оксидів металів, що входять до складу складних сполук (силікатів, феритів), вимагає додаткової витрати енергії на їх дисоціацію і тому протікає при більш відновній атмосфері, ніж у разі простих оксидів.

Іншим газоподібним відновником, що має в свинцевій шахтній плавці підлегле значення, є газоподібний водень. Пара води (волога шихти, повітря) окисляють вуглець у фокусі печі за наступними реакціями:



Оскільки обидві ці реакції ендотермічні, то з підвищенням температури рівновага зрушується у бік утворення водню. Цьому ж сприяє зниження тиску суміші газів CO , CO_2 , H_2 й H_2O , оскільки обидві реакції супроводжуються збільшенням об'єму системи.

Відновлення оксидів металів воднем відбувається в результаті течії реакції



Константа рівноваги цієї реакції у разі конденсованих фаз MeO і Me , нерозчинних один в одному або утворюючих насичені розчини одна з іншою, може бути виражена рівнянням

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}. \quad (1.44)$$

Відновні здібності водню і оксиду вуглецю близькі, тому закономірності відновлення оксидів металів ними практично однакові. Відновна здатність газової фази шахтної печі залежить від витрати палива і дуття, а також від теплового режиму печі.

Вуглець коксу окислюється до CO_2 киснем повітря у фокусі печі поблизу фурм. У площині фурм вміст кисню в газовій фазі знижується у міру видалення від носика фурм (рис. 1.30). При цьому CO_2 , що утворюється, тут же реагує з надміром розжареного коксу, внаслідок чого утворюється CO . Тому на відстані зверху 0,35 м від носика фурм концентрація CO_2 стабілізується на рівні 10...15

%, а концентрація CO у міру видалення від носика фурм зростає і досягає 50 % на відстані 0,6 м.

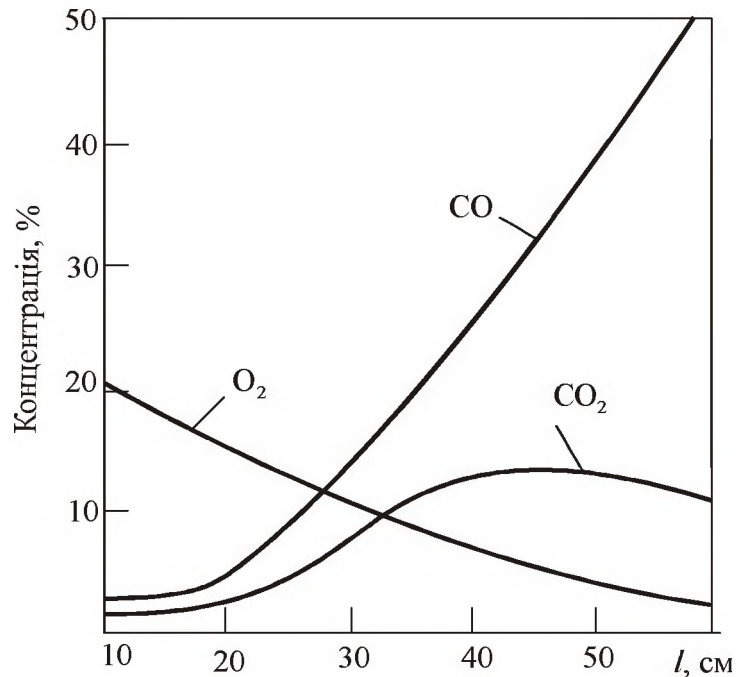
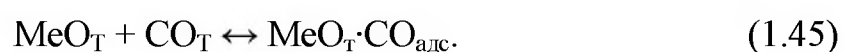


Рисунок 1.30 – Склад газів в площині фурменної зони шахтної печі свинцевої відновної плавки (l – відстань від носика фурми)

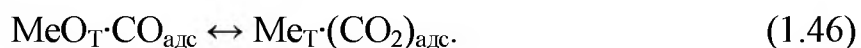
Для утворення можливо більшої кількості CO у фокусі печі необхідно тримати достатньо високий шар коксу. При постійному дутті висота шару коксу у фокусі печі визначається його витратою. Отже, підвищення витрати коксу, забезпечує відновну газову атмосферу шахтної печі. Навпаки, збільшення витрати повітря на дуття або вмісту в ній кисню знижує відновну здатність газової атмосфери шахтної печі.

Збільшення висоти шару шихти в печі (висоти сипу) сприяє підвищенню відновної здатності газової фази, оскільки при цьому зростає тривалість її контакту з коксом при рівній його витраті.

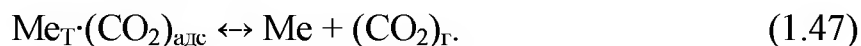
Механізм відновлення оксидів металів CO і H₂ можна представити таким чином. Спочатку відбуваються підведення і адсорбція газоподібного відновника (CO, H₂) на поверхні оксиду металу:



Потім відбувається відрив кисню в ід оксиду металу і перехід його до адсорбованих молекул відновника з утворенням нової металеві фази :



Завершується процес відновлення оксиду металу десорбцією продукту реакції (CO_2 , H_2O) з реакційної поверхні і видаленням його в газову фазу:



Швидкість першої стадії процесу залежить від величини поверхні оксиду металу, парціального тиску CO в газовій фазі і швидкості газового потоку, що омиває шматки агломерату.

Збільшення розміру шматків агломерату сприяє підвищенню газопроникності шихти в цілому, але при цьому скорочується реакційна поверхня агломерату. Підвищення пористості агломерату збільшує реакційну поверхню і газопроникність шматків агломерату.

Швидкість другої стадії в основному залежить від температури процесу і типу відновлюваного оксиду, а швидкість третьої стадії – від парціального тиску CO_2 у газовій фазі і швидкості газового потоку.

Таким чином, швидкість процесу відновлення оксиду металу в цілому залежить від сукупності багатьох чинників, найважливіші серед яких температура, реакційна поверхня $(p_{\text{CO}})_T$. Вплив різних чинників позначається на різних етапах відновлення оксиду металу. У початковий період відновлення стримується трудностю формування нової металевої фази. У міру збільшення числа центрів кристалізації і зростання зародків кристалів металу швидкість відновлення зростає. Унаслідок бурхливого відновлення оксиду кількість його швидко зменшується, реакційна поверхня різко скорочується і швидкість відновлення знижується.

Шихта, що поступила в піч, нагрівається газовим потоком. У міру вигорання коксу і виводу з печі розплавлених продуктів плавки шар завантаженої шихти поступово опускається вниз, потрапляючи в область все більш високих температур.

Під дією високих температур і пронизливих шихту пічних газів компоненти шихти зазнають фізико-хімічних перетворень. Сульфати і карбонати металів дисоціюють: оксиди міді, свинцю відновлюються до металу; оксиди заліза відновлюються до FeO ; силі-

кати і ферити свинцю і інших металів відновлюються і розплавляються. Оксиди заліза, кальцію, алюмінію взаємодіють з кремнеземом, утворюючи легкоплавкі вапняно-залізисті силікати – основу шлаку.

Рідкі продукти плавки – металевий свинець і розплавлені силікати – стікають по шихті вниз, омиваючи тверді залишки шихти і розчиняючи її більш тугоплавкі компоненти. Між газовим потоком і рідкими продуктами плавки, рухомими назустріч один одному, відбувається взаємодія.

У металевому свинці окислюються розчинені металодомішки, для яких газова фаза не володіє достатньою відновною здатністю (наприклад, залізо, цинк, марганець). У силікатному розплаві відновлюються розчинені оксиди і силікати свинцю, міді і інших металів. Особливо енергійно відбувається відновлення компонентів силікатного розплаву, коли він просочується через шар розжареного коксу у фокусі печі.

При проходженні фокусу печі рідкі продукти плавки перегріваються, при цьому зменшується їх в'язкість, що сприяє їх подальшому розділенню за щільністю в горні печі. Щільність рідкого чорнового свинцю складає 10500 кг/м^3 , шлаку - 3500 кг/м^3 .

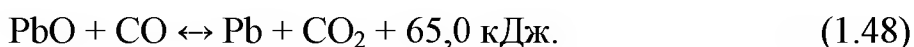
Завдяки взаємній нерозчинності і великій різниці в щільності шлак і чорновий свинець легко розділяються на дві самостійні рідкі фази. У горні печі завершується розподіл металів між шлаком і чорновим свинцем.

1.3.3 Поведінка компонентів шихти при шахтній плавці

Агломерат представляє собою спік оксидів і силікатів. Окрім свинцю, в нім присутні також цинк, мідь, залізо, в невеликих кількостях благородні метали, а також миш'як, сурма, вісмут, олово, рідкісні і розсіяні елементи.

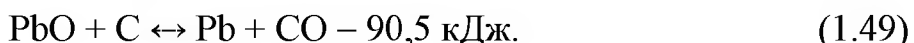
Свинець в агломераті знаходиться у вигляді глету, силікатів, складних оксидів (феритів, плюмбітів), в невеликих кількостях у вигляді сульфату, сульфідів і металу. Металевий свинець при нагріванні агломерату до температури плавлення свинцю ($327 \text{ }^\circ\text{C}$) виплавляється з агломерату і стікає вниз, розчиняючи інші метали.

Глет (PbO) легко відновлюваний оксид свинцю. Відновлення його CO починається у верхніх зонах печі при 160...185 °С в слабо відновній атмосфері:



Підвищення температури шихти прискорює процес.

Після розплавлення глету (886°С) поліпшується контакт між глетом і коксом і інтенсивно протікає реакція



Силікати свинцю ($x\text{PbO} \cdot y\text{SiO}_2$), розплавляючись при температурі понад 700 °С, стікають по шихті і розчиняють оксиди інших металів. При цьому збільшується пористість шматків агломерату, що полегшує проникнення CO у внутрішній об'єм шматків, що і прискорює процес відновлення оксидів, феритів, інших сполук свинцю, а також і інших металів.

Силікати свинцю в умовах плавки відновлюються. Відновлення можливе як в твердому, так і в рідкому вигляді. Ступінь відновлення і розкладання силікатів свинцю в шахтній печі залежить від величини поверхні зіткнення рідких силікатів з CO і твердими реагентами, сприяючими їх розкладанню (Fe, FeO, CaO, C та ін.).

Перший етап відновлення свинцю з силікатів — заміщення PbO у складі силікату сильнішими підставами FeO і CaO. Залізо-кальцієвий силікат, що утворюється, добре розчиняє глет PbO, що звільнився.

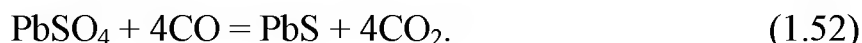
Другий етап - відновлення глету, розчиненого в шлаковому розплаві, за допомогою CO або C:



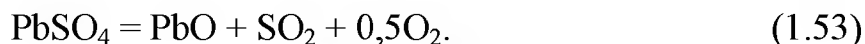
Ферити свинцю ($n\text{PbO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$) легко і повністю відновлюються CO при 500...550 °С:



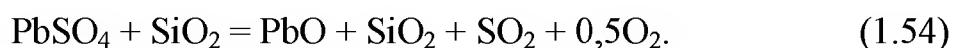
Сульфат свинцю PbSO₄ відновлюється CO до сульфїду:



Реакція інтенсивно протікає при температурі вище 550 °С. Практично весь сульфат свинцю переходить у сульфід. Деяка частина сульфату свинцю може дисоціювати при температурі вище 800 °С:



Кремнезем прискорює розкладання PbSO_4 :

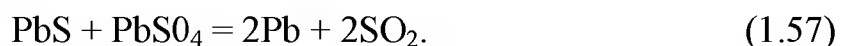
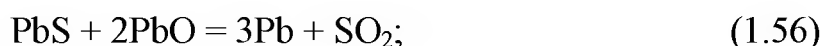


Сульфід свинцю PbS в умовах свинцевої шахтної плавки практично не відновлюється. Розкладання PbS з виділенням металу відбувається за рахунок реакції осадження залізом:



Процеси осадження грають істотну роль у тих випадках, коли плавці піддають частково обпалений агломерат, що отримується при переробці сульфідних свинцевих концентратів з підвищеним вмістом міді і незначним вмістом цинку. Коли переробляють агломерат з мінімальним вмістом сірки, осаджувач (залізний скрап, стружка) спеціально не вводять, оскільки для реакції осадження достатньо невеликої кількості металевого заліза, що утворюється при плавці.

Деяка частина PbS може прореагувати с PbO и PbSO_4 з виділенням металевого свинцю:



Сульфід PbS , що не прореагував, сплавляючись з FeS , Cu_2S і іншими сульфідами, переходить у штейн.

Металевий свинець, глет і сульфід свинцю летучі. Пари сполуку свинцю у верхній частині печі, стикаючись з холодною шихтою, конденсуються і знов стікають вниз.

Цинк – постійний супутник свинцю. У агломераті він присутній у вигляді ZnO , ZnS , ZnSO_4 , а також у вигляді феритів і силікатів.

Оксид цинку ZnO важко відновлюється. Для його відновлення потрібна сильно відновна атмосфера і висока температура. Велика частина ZnO при плавці розчиняється в шлаку. Здатність шлаку розчиняти ZnO збільшується при підвищенні вмісту в шлаку FeO і при зниженні вмісту SiO₂ і CaO. Деяка частина оксиду цинку (не більше 10...15 %) відновлюється CO або C за реакціями:



Металевий цинк випаровується, захоплюється газовим потоком і окислюється O₂, CO₂ або H₂O. Оксид ZnO, що утворюється при цьому, частково виноситься у вигляді пилу з газами, частково осідає на стінках печі і сприяє утворенню настилів. Силікат цинку практично повністю переходить в шлак.

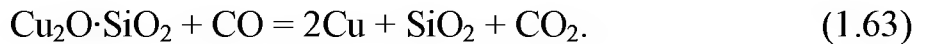
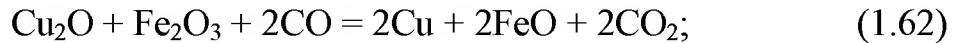
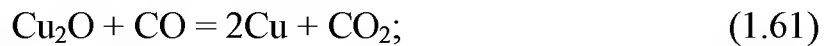
З глиноземом оксид цинку утворює цинкову шпінель ZnO·Al₂O₃, яка в умовах свинцевої шахтної плавки не розплавляється (t_{пл}=1800 °C) і важко розчиняється в шлаку, роблячи його тугоплавким і в'язким. Сульфат цинку відновлюється CO до сульфідіду:



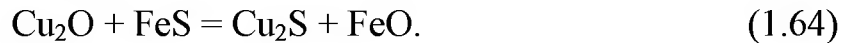
Сульфід цинку - шкідлива домішка в шихті. При плавці він розчиняється і в шлаку, і в штейні. Розчиняючись в шлаку, збільшує його щільність, тугоплавкість і в'язкість. Переходячи у штейн, знижує його щільність і підвищує тугоплавкість. Все це утрудняє розділення шлаку і штейну. Тому при значному вмісті цинку в свинцевому концентраті прагнуть повніше провести випал.

Кадмій в агломераті знаходиться головним чином в окисленому стані (CdO). В процесі плавки в шахтній печі CdO відновлюється до металу при 600...700 °C. Унаслідок низької температури кипіння (767 °C) металевий кадмій сублімує в газову фазу. У газівідвідній системі кадмій знов окислюється до CdO і переходить у пил.

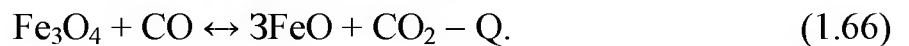
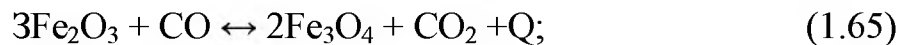
Мідь присутня в агломераті у вигляді оксиду Cu₂O, сульфідіду Cu₂S, силікату Cu₂O·SiO₂ і фериту Cu₂O·Fe₂O₃. Всі окислені сполуки міді легко відновлюються CO:



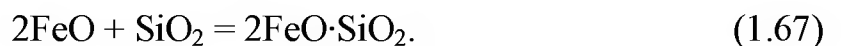
Частина силікату міді втрачається зі шлаком. Якщо в агломераті залишено багато сірки, то оксид міді реагує з сульфідами інших металів, наприклад з FeS, за реакцією:



Вищі оксиди заліза в атмосфері шахтної печі відновлюються у міру підвищення температури і концентрації CO:



При свинцевій плавці не створюють умов для подальшого відновлення FeO до металу, оскільки відновлене металеве залізо утворює в печі настили. Незначна кількість металевого заліза, яке може відновитися у фокусі печі, бере участь в реакції осадження свинцю (1.55) або розчиняється у штейні. Відновлення вищих оксидів заліза закінчується утворенням FeO, який у присутності кремнезему легко утворює силікати ($x\text{FeO} \cdot y\text{SiO}_2$), наприклад фаяліт:



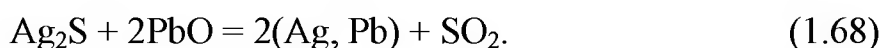
Силікати заліза складають основу шлакового розплаву свинцевої шахтної плавки. Сульфід заліза при плавці переходить у штейн.

Миш'як знаходиться в агломераті у вигляді As_2O_5 і у вигляді арсенатів різних металів ($\text{MeO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$). У відновному середовищі при 800...1000 °C сполуки миш'яку відновлюються з отриманням летючого триоксиду, який несеться газами, а також елементного миш'яку. Деяка частина вільного миш'яку розчиняється у свинці, решта миш'яку сублимує, несеться газами, при виході з шару шихти окислюється до As_2O_3 і переходить у пил. Елементний миш'як утворює арсеніди (сплави миш'яку з металами). При великому виході арсенідів утворюється шпейза, що складається головним чи-

ном з розплаву арсенідів заліза, нікелю, кобальту, міді. У шпейзі розчиняються свинець, золото, срібло.

Сурма в агломераті знаходиться у вигляді Sb_2O_5 і антимонітів металів ($MeO \cdot Sb_2O_5$). Сполуки сурми поводяться аналогічно відповідним сполукам миш'яку. З металами відновлена сурма утворює антимоніди, які переходять в чорновий свинець або в шпейзу.

Благородні метали переходять в чорновий свинець, розчиняючись в нім при проходженні краплиннорідкого свинцю через шар шихти. Сульфат срібла Ag_2SO_4 відновлюється CO до Ag_2S , який частково переходить в штейн, частково розкладається глетом і свинцем:



У разі отримання при плавці шпейзи значна частина золота з шихти колектується в ній. Срібло при цьому колектується у меншій мірі.

Вісмут в процесі плавки агломерату відновлюється CO до металу при температурі вище $175^\circ C$ і переходить в чорновий свинець:



Олово присутнє в агломераті у вигляді SnO_2 . При $850 \dots 900^\circ C$ у відновному середовищі починають протікати реакції:



Олово при плавці частково переходить в чорновий свинець, частково в шлак у вигляді силікату $SnO \cdot SiO_2$.

1.3.4 Шлаки свинцевої відновної шахтної плавки

Шлаком є багатоконпонентний розплав, що формується з оксидів порожньої породи і флюсів, що спеціально вводяться. Шлак служить для відділення компонентів порожньої породи від чорного свинцю і інших цінних продуктів плавки (штейну, шпейзи).

У шлаку протікають найважливіші хімічні процеси, тому правильний вибір його складу необхідний для успішного ведення пла-

вки. Склад і будова шлаку в значній мірі зумовлюють такі його властивості, як температура плавлення, в'язкість, щільність, поверхневе натягнення, які визначають основні технологічні параметри процесу і техніко-економічні показники плавки (витягування свинцю і інших цінних компонентів, витрата коксу, вогнетривів, продуктивність печі і тому подібне). Склад шлаку вибирають залежно від складу свинцевого концентрату, що переробляється, і флюсів. При виборі складу шлаку зазвичай керуються даними практики добре працюючих печей. Основою багатоконпонентних шлаків свинцевої плавки є розплав системи FeO-ZnO-CaO-SiO_2 . Сума цих компонентів досягає 90 % і більш. Важливою особливістю шлаків свинцевої плавки є наявність в них ZnO (5...25 %). Вміст ZnO до 20 % істотно не позначається на властивостях шлаку, не викликає погіршення показників і ускладнень при плавці.

Температуру, при якій шлак переходить з твердого у гомогенно-текучий стан або при якій починається кристалізація рідкого шлаку, називають температурою плавлення шлаку. Температура плавлення шлаку свинцевої плавки коливається зазвичай в межах 1050...1150 °С.

Робота на легкоплавкому шлаку дозволяє підтримувати високу продуктивність печі, низьку витрату коксу і вогнетривів. Проте при надмірно легкоплавкому шлаку процес плавлення його може випереджати процеси відновлення, що зумовить додаткові втрати свинцю зі шлаком.

Від в'язкості шлаку залежить кінетика хімічних реакцій і швидкість розділення продуктів плавки. При в'язкому шлаку повільніше відбувається розшарування рідких продуктів плавки у внутрішньому горні печі, що призводить до зниження її продуктивності. Додатковий перегрів шлаку для зниження його в'язкості приводить до підвищеної витрати коксу і вогнетривів. Чим вище в'язкість шлаку, тим більше втрати кольорових металів при плавці.

Зазвичай в'язкість шлаку свинцевої шахтної плавки підтримують в межах 0,5...1,0 Па·с. Підвищення вмісту SiO_2 понад 30 % істотно збільшує в'язкість шлаку, добавка FeO , навпаки, знижує її. Заміна FeO у складі шлаку CaO до 20 %, а ZnO до 25 % не міняє його в'язкості.

Розділення продуктів плавки відбувається унаслідок різниці їх щільності. Чим більше різниця в щільності шлаку, штейну і чорного металу, тим швидше і повніше відбудеться їх розділення в печі. Тому шлак, як найбільш легка фаза, повинен мати можливо меншу щільність.

Щільність шлаку визначається щільністю складових його компонентів, кг/м³: 2700 - SiO₂; 5000 - FeO; 3300 - CaO; 2800 - Al₂O₃. Найбільшу щільність мають залізисті шлаки, найменшу - шлаки з підвищеним вмістом SiO₂.

Поверхнєве натягнення шлаку грає важливу роль в процесах змочування шлаковим розплавом твердих компонентів шихти, їх розчинення. Поверхнєве натягнення шлаку зростає при підвищенні вмісту CaO і зниженні при підвищенні вмісту SiO₂.

Основні властивості шлаків свинцевої плавки доцільно мати наступними: температура плавлення – 1000...1150 °С; в'язкість при 1200 °С - близько 0,5 Па·с, щільність – не більше 3500...3800 кг/м³. Шлаки з такими властивостями повинні містити основні компоненти в наступних межах, %: 20...30 SiO₂; 30...40 FeO; 10...18 CaO; не більш 25 ZnO.

Отримання шлаків з високим вмістом цинку дозволяє зменшити витрату флюсів і вихід шлаку. Зменшення виходу шлаку і високий вміст в нім оксиду цинку покращують техніко-економічні показники подальшої переробки шлаку з метою витягання з нього цинку і свинцю. Проте присутність в шихті глинозему, який створює тугоплавку і важко розчинну в шлаку цинкову шпінель, обмежує можливість отримання шлаків з високим вмістом цинку. Зазвичай вважають, що сума ZnO і Al₂O₃ у шлаку не повинна перевищувати 21 %. Аналіз заводських шлаків свинцевої плавки показав, що свинець в шлаках втрачається головним чином в металевому вигляді (60...75 % від всього свинцю, що міститься в шлаку), у вигляді сульфїду (8...10 %) і у вигляді окислених сполук - силікатів, феритів (15...20 %). Благородні метали в шлаках присутні в корольках металевого свинцю. Затверділий шлак в основному складається з ізоморфної суміші силікатів цинку і заліза з включеннями сульфїдів заліза, свинцю і міді.

1.3.5 Штейн і шпейза свинцевого виробництва

Штейн свинцевого виробництва включає сульфід заліза, свинцю, міді і цинку. У всіх мідно-свинцевих штейнах присутні розчинені метали: свинець, мідь, залізо, срібло, золото. Склад штейну істотно впливає на розчинність в нім металів і на втрати металів зі шлаком. Підвищення в штейні вмісту сульфїду заліза сприяє розчиненню в нім свинцю, а підвищення вмісту сульфїду міді збільшує розчинність благородних металів в штейні і знижує втрати свинцю зі шлаком. Залежно від характеру сировини і прийнятої технології плавки отримують мідно-свинцеві (полїметалїчні) штейни різного складу %: 7...40 Cu; 16...45 Fe; 20...25 S; 8...17 Pb.

Штейн - небажаний продукт плавки, оскільки для переробки його з метою витягання міді, свинцю і благородних металів необхідні складні додаткові передїли, що зв'язані з витратами палива, матеріалів і з втратами металів. Плавка з отриманням штейну особливо небажана, якщо в свинцевих концентратах міститься багато цинку. При плавці сульфїд цинку розподїляється між штейном і шлаком, утрудняючи роздїлення цих продуктів. На практиці свинцеві концентрати, які значно забруднені цинком і мїддю, стараються якомога повніше обпалити з подальшим перекладом в процесі плавки цинку в шлак, а міді - в свинець.

Шпейза – більш тугоплавка і важка, чим штейн. Вона розміщується в горні печі між свинцем і штейном, часто не маючи чїткої межі зі штейном. Віддїлення і переробка шпейзи зв'язані з великими труднощами. Шпейза - джерело втрат цїнних металів. Шпейза утворюється, якщо миш'як і сурма недостатньо повно видалені при випалї. Хїмічний склад шпейзів, що отримані при плавці свинцевих концентратів, за основними компонентами коливається в наступних межах, %: 2...15 Pb; 2...34 Cu; 20...50 Fe; 18...30 As; 1...6 Sb; 0,001...0,01 Au; 0,015...0,20 Ag.

1.3.6 Практика шахтної плавки

Шахтні печі застосовують для плавки кускових руд, агломерату або брикетів, а також для плавки вторинної сировини. Відмїтною особливїстю цих печей є наявність шахти, в яку зверху завантажують

ють спеціально підготовлену шихту, а знизу через фурми вдувають повітря. У шахті відбувається нагрів і розплавлення шихти, які супроводжуються хімічними реакціями, внаслідок чого отримують чорновий метал і шлак, а іноді ще штейн. Сучасні шахтні печі мають прямокутний перетин (див. рис. 1.27), але зустрічаються печі овальної і круглої форми.

Внутрішній горн розташований на масивному бетонному фундаменті. Стіни горну завтовшки 600...800 мм викладені з вогнетривкої цеглини. Кладка поміщена в щільний сталевий зварний кожух, стягнутий металевією тягою. По довжині і ширині горн відповідає розмірам печі в області фурм. Глибину горну (0,5...0,8 м) вибирають залежно від вмісту свинцю в шихті: при високому вмісті свинцю горн роблять глибшим, оскільки накопичення свинцю відбувається швидше. Горн постійно заповнений розплавом. У нижній його частині збирається свинець, у верхній - шлак. Свинець з горну випускають безперервно через сифон. Сифоном є канал в бічній стінці, що сполучає горн у лещаді з зовнішньою чашею-приймачем. Для урівноваження тиску шлаку (штейну) рівень свинцю в приймачі підтримують вище за рівень його в горні на 100...200 мм. У міру накопичення в горні свинець витікає по каналу сифону в ківш.

Сифоновий випуск свинцю дозволяє регулювати рівень рідких продуктів плавки в горні шляхом зміни його рівня в зовнішньому приймачі. Сифоновий випуск утруднений при плавці бідної за свинцем шихти (менше 10...15 % Pb) і шихти, що містить вище 3 % Cu, унаслідок утворення подових настилів. Шлак випускають з внутрішнього горну через спеціальний отвір (шпур), який розташований в торці печі трохи нижче фурм. Випуск шлаку здійснюють періодично або безперервно (через сифон).

Шахту печі виконано зі сталевих кесонів, що охолоджували водою. Кесони роблять зварними з котельного заліза з товщиною внутрішньої стінки 10...14 мм і зовнішньої - 6...8 мм. Відстань між стінками рівна 100...150 мм. Внутрішню (вогняну) стінку роблять більшої товщини, оскільки вона піддається механічній дії шихти. Ширина кесонів складає 0,6...0,9 м, висота - 2...3 м. У нижню частину кесона під тиском подається холодна вода. У верхній частині кесона вода відводиться з температурою 60...70 °С.

Зазвичай шахта печі складається з двох лав кесонів. Нижній ряд кесонів кріплять до бортів горну і сполучають один з одним за допомогою болтів. Верхню частину другого ряду кесонів кріплять за допомогою спеціальних домкратів, що спираються на металеве жорстке кільце, що оточує піч. Зазори між кесонами ретельно ущільнюють шнуровим азбестом. Кесони довгих стінок шахти встановлюють зазвичай під кутом $5...7^\circ$ до вертикалі. Розширення верхньої частини шахти сприяє зниженню швидкості газів, що відходять, і скороченню винесення пилу з печі. Кесони стінок торців завжди встановлюють вертикально. При роботі печі на внутрішній стороні кесонів утворюється кірка із застиглих продуктів плавки (гарнісаж), що оберігає стінки кесонів від дії шихти, газів і температури.

Повітря в піч подають через спеціальні пристрої - фурми, які охолоджують водою. Фурмені отвори в кесонах розташовані на висоті 300...400 мм від нижнього його краю. Діаметр отворів рівний 100...125 мм. На деяких заводах фурмені отвори розташовують по висоті печі в два ряди в шаховому порядку. Це покращує умови спалювання палива в печі. Фурми виступають в пічний простір на 0,2...0,3 м. Число фурм в печі досягає 30...40. Загальний перетин фурмених отворів складає 3...5 % від перетину печі в області фурм. Повітря підводять до фурм через кільцевий колектор, який сполучений з фурмами гнучкими рукавами. Витрата повітря коливається в межах 25...50 м³/хв. на 1 м² площі перетину печі в області фурм.

Тиск повітря, що вдувається в піч складає 13...26 кПа, залежно від характеру матеріалу, що переробляється (поруватість, крупність шматків і т.д.). Колошник служить для завантаження шихти і відведення газів з печі. Металевий водоохолоджуваний каркас колошнику, заповнюють вогнетривкою цеглиною. Іноді колошник кесонують. Завантаження шихти в піч проводять через вікна в колошнику, розташовані уздовж довгих сторін печі (по 3...4 з кожного боку). Щоб попередити викид газів з пічного простору, завантажувальні вікна обладнано подвійними шиберами. Внутрішні шибери роблять у вигляді охолоджуваного водою плоского кесону.

Перед завантаженням шихти відкривають зовнішній шибер і в простір між зовнішнім шибером і внутрішнім засипають порцію

(колошу) агломерату або коксу. Закривають зовнішній шибер і відкривають внутрішній. Шихта сповзає в піч по похилій чавунній плиті. У шахтну піч завантажують крупні шматкові матеріали. Розмір шматків агломерату рівний 20...100 мм. Частка дрібниці (менше 20 мм) в агломераті не повинна перевищувати 15 % від маси агломерату. Кокс завантажують у вигляді шматків розміром 50...100 мм. При бічному способі завантаження крупні шматки шихти скачуються до середини печі, а дрібніші залишаються у стін. Це сприяє підвищенню газопроникності стовпа шихти в центрі печі, де тиск пічних газів менший, ніж у стін, і вирівнюванню газового потоку по перетину печі. З кожного боку торця колошникового шатра розташовані дверці або вікна із заслінками, які служать для огляду печі, завантаження в неї залізної стружки і для збиття бічних настилів.

Газовий потік разом з пилом, що міститься в нім, відводиться через газохід в центральній частині склепіння шатра колошника.

Відстійник (передній горн) шахтної печі служить для розділення рідких продуктів плавки: шлаку, штейну, свинцю. Зазвичай біля печі встановлюють два відстійники з обох сторін торців печі.

Шлак разом зі штейном поступає по чавунному жолобу і заливається у відстійник. Механічно захоплений з шлаком і штейном свинець скупчується на дні відстійника і періодично випускається через свинцевий шпур. Штейн також періодично, у міру накопичення, випускають через штейновий шпур в спеціальний ківш, з якого його розливають у виливниці.

Шлак, що відстоявся від свинцю і штейну, безперервно випускають через шлакову льотку і направляють на фьюмінгування для витягання з нього цинку. Іноді шлак гранулюють. Якщо шлак направляють у відвал, то з метою максимального його збіднення свинцем ведуть відстоювання в 2...4 послідовно встановлених відстійниках.

Гази, що відходять з печі, мають температуру 250...400 °С і містять значну кількість пилу. Після очищення від пилу їх направляють на знешкоджування. Пил свинцевого виробництва - цінна поліметалічна сировина. Крім свинцю і цинку, вони містять Cd, In, Se, Te, Tl, Ge і інші елементи. Завдяки високій пружності пари цих металів і їх сполук концентрація їх в пилу в 10...20 разів вище, ніж

в концентратах. Середній склад пилю шахтних печей, %: 45...55 Pb; 10...20 Zn; 2...3 Cd; 0,3...3,0 As; 0,03...0,5 Se; 0,04...0,2 Te; 0,005...0,02 Tl; 0,002...0,02 In; 0,005...0,01 Ge; 3...7 S. Пил направляють на переробку для витягання з них свинцю, цинку і рідкісних металів.

Плавку в шахтних печах проводять за двома основними режимами: з високим насипом (4...6 м) і з низьким насипом (2,5...3,0 м). Під висотою насипу розуміють висоту завантаженої в піч шихти від рівня фурм до верху шахти. Нижче приведені технологічні показники плавки при різних режимах:

| | високий насип | низький насип |
|--|---------------|---------------|
| Висота сипу, м | 4...6 | 2,5...3,0 |
| Питома продуктивність печі за шихтою, т/(м ² ·добу) ... | 45...70 | 60...100 |
| Витрата коксу, % від маси шихти | 10...13 | 7,5...10,0 |
| Витрата повітря на 1 т шихти, м ³ | 900 | 1440 |
| Вміст свинцю у шлаку, % | 1,0 | 2,0...3,5 |
| Температура колошникових газів, °С | 100...250 | ≤ 600 |
| Вихід пилю, % від маси шихти | 0,5...2,0 | 3...5 |

У сучасній металургії свинцю ширшого поширення набула плавка в шахтній печі з високим насипом. При цьому збільшується пряме витягування свинцю, зменшується віднесення пилю і втрати з ним свинцю, підвищується термін служби печей від одного до двох років, що сприяє поліпшенню санітарно-гігієнічних умов в цеху. До недоліків плавки з високим насипом слід віднести знижену питому продуктивність печі і підвищену витрату коксу. Питома продуктивність печі (питомий проплав) - проплав печі за добу, що доводиться на 1 м² її ефективного перетину, тобто поперечний (горизонтальний) перетин шахтної печі на рівні фурм. Питомий проплав, як правило, визначають за шихтою, іноді за агломератом або концентратом. Питомий проплав залежить від складу і якості агломерату, якості і витрати коксу, витрати і пружності дугтя, плавкості і в'язкості шлаку, що виплавляється, якості обслуговування печі та ін. Удосконалення шахтної плавки проводять за рахунок застосування повітря, збагаченого киснем до 30 % і підігрітого до 400...450 °С. Це дозволяє підвищити питомий проплав на 15...20 %, понизити витрату коксу (на 20...25 %) і флюсів, скоротити вихід шлаку.

1.4 Реакційна плавка і електроплавлення свинцевих концентратів

Відновна шахтна плавка – універсальний технологічний процес. Проте при переробці свинцевих сульфідних концентратів із вмістом свинцю більше 65 % виникають значні технологічні труднощі. На стадії агломерації таких руд з-за надлишку рідкої фази виходить щільний, недостатньо обпалений спік. При агломерації доводиться сильно розбавляти шихту флюсами, що підвищує витратну частину процесу. При шахтній плавці щільного, високосірчистого агломерату виникають значні технологічні ускладнення.

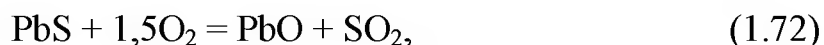
Не дивлячись на поширеність у світі технології переробки свинцевих концентратів за схемою «агломерація - шахтна плавка» вона має істотні недоліки:

- необхідність перед шахтною плавкою проведення дорогого, трудомісткого і екологічно брудного агломерационного процесу;
- необхідність розбавлення багатих свинцевих концентратів флюсами, що приводить до збільшення кількості шлаків;
- невикористання тепла від горіння сульфідів і як наслідок застосування дорогого коксу;
- низьке витягування сірки по всій схемі, що призводить до зниження економічних показників і погіршення екології.

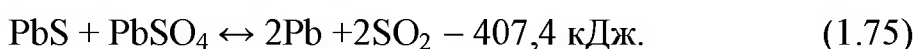
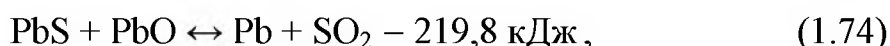
Тому для переробки багатих свинцевих концентратів вигідно застосовувати реакційну плавку.

1.4.1 Теоретичні основи реакційної плавки

При реакційній плавці концентрат піддають частковому випалу з неповним окисненням сульфїду свинцю:



PbO і PbSO_4 , що утворилися, вступають в твердофазну взаємодію з сульфїдом свинцю за реакцією (1.14) та реакцією



Реакції (1.74) і (1.75) ендотермічні і зворотні. Оскільки фази, що конденсують, взаємно нерозчинні, то константа рівноваги цих

реакцій визначатиметься рівноважним тиском SO_2 . Для реакції (1.74) $K_p = p_{\text{SO}_2}$, а для реакції (1.75) $K_p = p_{\text{SO}_2}^2$.

Процес протікає у бік утворення металевого свинцю, якщо парціальний тиск SO_2 у пічних газах p'_{SO_2} нижче рівноважного p_{SO_2} . Цьому сприяє своєчасне відведення пічних газів і підвищення температури. При підвищенні температури рівноважний тиск SO_2 швидко зростає і досягає атмосферного при 1000°C . При температурі вище 920°C протікає процес твердофазної взаємодії сульфїду і оксиду свинцю.

Швидкість процесу і вихід свинцю в значній мірі залежать від контакту між реагуючими речовинами. Мінерали порожньої породи і інші домішки в свинцевому концентраті погіршують контакт, розділяючи PbO і PbS , що реагують. Тому реакційна плавка ефективна тільки при переробці багатих свинцевих концентратів, що містять не менше 65...70 % Pb .

Для даного процесу особливо шкідливий кремнезем, оскільки він зв'язує оксид свинцю, що утворюється, у силікат, який в умовах реакційної плавки не відновлюється, а залишається в шлаку.

Сульфїди Cu , Fe , Zn , Sb і As , присутні в концентраті, також різко знижують витягування свинцю, оскільки в результаті твердофазної взаємодії Cu_2S , FeS , ZnS , Sb_2S_3 і As_2S_3 з PbS утворюється штейн, з якого свинець не виплавляється. Легкоплавкий штейн обволікає частинки реагуючих речовин, перешкоджаючи їх контакту, і цементує шихту, утруднюючи процес.

Вапно, вміст якого в концентраті досягає 2 %, декілька покращує показники реакційної плавки, частково витісняючи оксид свинцю з силікату:



Загальне витягування свинцю в процесі плавки досягає 90 %. Останні 10 % свинцю переходять в шлак у вигляді сульфїду, оксиду, сульфату, силікату і в металевому вигляді. Шлаку утворюється мало, але вміст в ній свинцю досягає 35...50 %.

Реакційну плавку здійснюють в горнах, короткобарабанних печах і в електропечах.

1.4.2 Горнова плавка свинцевих концентратів

Цей спосіб, відомий з давніх часів, все ще застосовують для швидкої виплавки частини свинцю з дуже багатих концентратів.

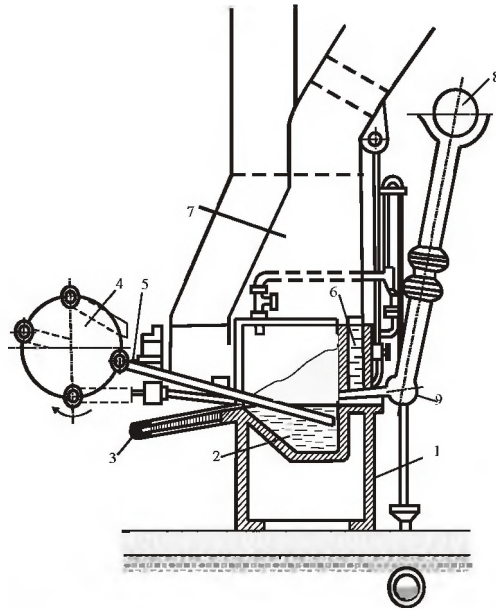
Шихту, що складається з багатого свинцевого концентрату, коксової дрібниці (9...10 % маси концентрату), вапна (3...4 %) і оборотному пилу, зволожують до вмісту вологи 8...10 % і завантажують в задалегідь розігрітий горн. У горні підтримують температуру 800...850 °С. Зволоження шихти скорочує її винесення з пилом при завантаженні і в процесі плавки. Зразковий склад шихти, що поступає в горн, %: 60...75 концентрату; 20...25 пилу; 2...8 вапна; 3...10 коксовій дрібниці.

Вапно вводять в шихту для того, щоб в процесі плавки вона не розплавлялася і зберігала тістоподібний стан. Коксову дрібницю додають для підтримки в горні необхідної температури і для додаткового відновлення оксиду свинцю до металу.

У шихту вдувають повітря. Сульфід свинцю окислюється з поверхні киснем повітря до оксиду і сульфату. Поверхневий окислений шар реагує з залишком сульфїду, відновлюючи свинець за реакціями (1.72) і (1.74).

Горном (рис. 1.31) є прямокутна чавунна ємкість, встановлена на цегляну кладку або металеву раму. Довжина його рівна 2,0...2,5 м, ширина 0,5м, глибина 0,25м, товщина стінок 50 мм. У задній стінці горну розташовані фурми для подачі повітря в шихту.

Пічний простір обмежено трьома кесонами, а з фасаду – шторкою з листової сталі, що не доходить до ванни. До передньої стінки горну примикає похила товста чавунна плита, яка служить для видалення шлаку. Над горном поміщено витяжний зонд, який сполучено з ексгаустером. На одній з бічних сторін горну знаходиться випускний отвір з жолобом для свинцю. Шихта в горні лежить укосом; під час плавки її перемішують за допомогою механізму для збільшення і оновлення поверхні контакту і запобігання оплавленню концентрату. Свинець, що виплавляється, періодично випускають з горну, а залишок, так званий сірий шлак, згрібають з поверхні свинцевої ванни і переробляють окремо в невеликій шахтній печі з метою додаткового витягання свинцю.



1 - станина; 2 - ванна; 3 - шихтова плита; 4 - механізм, що перегрібає; 5 - лопик; 6 - кесон; 7 - витяжна парасолька; 8 - колектор для дуття; 9 - фурма

Рисунок 1.31 – Горн для виплавки свинцю реакційним способом

Пічні гази відносять до 25...30 % шихти. Грубий пил осідає в газоходах, а тонкий – в мішкових фільтрах або електрофільтрах. Пил, що містить 60...70 % Pb, спікають або гранулюють і знову завантажують в горн разом з концентратом.

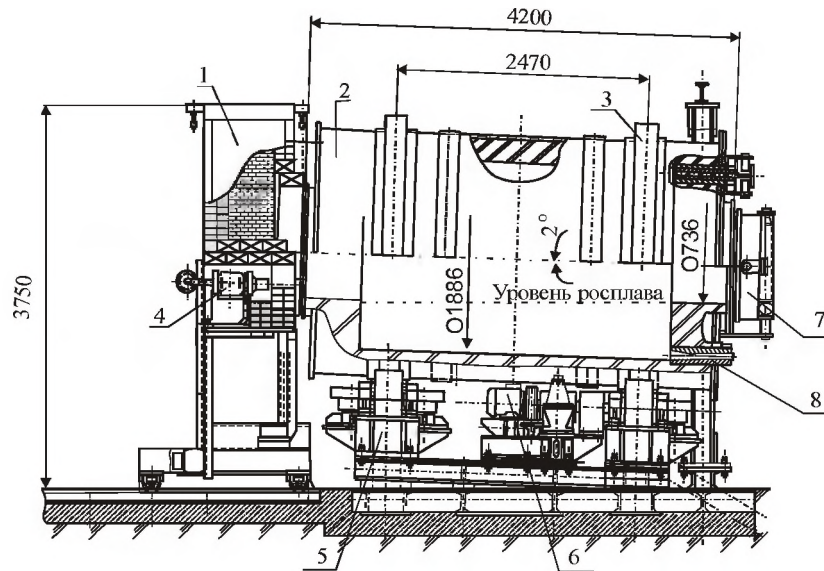
Свинець при плавці концентратів із вмістом 70...75 % Pb розподіляється між продуктами плавки таким чином, %: у чорновий метал – 70...75, в пил – 20...25, в сірі шлаки – 10...15. Загальне витягування свинцю при раціональній переробці всіх напівпродуктів горнового процесу досягає 95...98 %. В процесі плавки виділяються гази, що містять 4...5 % SO₂. Їх можна використовувати для виробництва сірчаної кислоти.

З-за жорстких вимог до якості концентратів, важких умов праці, низької продуктивності горнову плавку застосовують тільки на деяких заводах, частіше як допоміжний переділ.

1.4.3 Плавка в короткобарабанних печах

Свинцевий концентрат перед плавкою у короткобарабанній печі піддають агломеруючому одностадійному випаленню. При випалі окислення сульфідів свинцю повинне бути проведене так, щоб в агломераті відношення PbS:PbO складало 1:2. Агломерат, що отримують, без яких-небудь добавок завантажують в короткобара-

банну піч, яка є сталевим циліндровим корпусом, що футеровано високоглиноземною цеглиною. Загальний вид печі представлено на рис. 1.32. Основні розміри печі, м: діаметр 1,9; довжина 4,2; діаметр завантажувального вікна 0,736, глибина ванни розплаву 0,425. Місткість 15 т.



1 – газохід; 2 – корпус печі; 3 – бандаж; 4 – пальник; 5 – ролик опорний; 6 – привод і приводний ролик; 7 – кришка печі; 8 – льотка

Рисунок 1.32 – Короткобарабанна роторна піч місткістю 15 т

Процес плавки проводиться циклічно. У якості паливо застосовують природний газ, мазут, коксовий газ. Піч нагрівають до 1200...1250 °С і завантажують в неї агломерат і деяку кількість коксу (3...4 % від маси агломерату). Піч приводять в обертальний рух (0,5...1,0 хв.⁻¹), що сприяє хорошему контакту початкових матеріалів з продуктами плавки. У цих умовах протікає взаємодія PbS і PbO, виплавляється металевий свинець і утворюється шлаковий розплав. Через 1,5...2,0 години після завантаження агломерату основні реакції плавки завершуються. Обертання печі припиняють, і протягом 0,5...1,0 години продукти плавки відстоюються. Свинець і шлак добре розділяються за щільністю в печі з глибокою ванною, після чого їх випускають окремо. Вся плавка продовжується 3...4 години.

При переробці свинцевого агломерату, що містить 75 % Pb, в короткобарабанній печі пряме витягування свинцю в чорновий метал досягає 85...88 %, в пил переходить 8 %, решта свинцю втрача-

ється зі шлаком. Пил повертають на агломерацію, шлак піддають відновній плавці в шахтній печі. Загальне витягування свинцю з урахуванням переробки пилу і шлаку високе - 97...98 %.

При реакційній плавці концентратів в короткобарабанній печі можливе використання частини тепла газів, що відходять, в котлі-утилізаторі, а SO₂ газів – у виробництві сірчаної кислоти (утилізується до 50 % сірки агломерату).

Найбільш істотні недоліки плавки: періодичність процесу, порівняно низька продуктивність печі, невисоке пряме витягування свинцю в чорновий метал, необхідність додаткової переробки багатих за свинцем шлаків, низький коефіцієнт корисної дії як теплового агрегату.

Плавку в короткобарабанній печі застосовують на деяких заводах в Росії, ФРН і Польщі. На ЗАО «Свинець» (м. Костянтинівна, Донецька обл.) таку піч використовують для плавлення вторинної свинцевої сировини.

1.4.4 Плавка в електричних печах

Технологія отримання свинцю в електропечі включає наступні операції:

- грануляцію шихти, що йде на агломеруючий випал;
- плавку агломерату на чорновий свинець;
- рафінування чорного свинцю.

З метою запобігання витопленню свинцю в процесі агломерації багатих концентратів і підвищення якості агломерату застосована оригінальна схема підготовки шихти: грануляцію шихти здійснювали накоченням на оборотний агломерат послідовно пилу, вапняку і концентрату. Завдяки особливій будові гранул при агломерації сірка вигорає до 4...5 %, і виходить агломерат з високим вмістом свинцю (70 % і більш). Агломерацію доцільно проводити на стрічкових агломашинах з дуттям повітря. Питома продуктивність машини за шихтою складає близько 30 т/(м²·доба). Агломерат дроблять і класифікують за крупністю.

Найкрупніший клас направляють на приготування «ліжку» на стрічці агломашини, середній клас - на шихтовку як оборот, дрібний клас (-8 мм) на електроплавлення. Склад шихти електроплав-

лення, %: агломерату - 85; вапняку – 0...5; пилу - 10; коксу - 2...5. Шихту перемішують і завантажують в електропіч. Плавка здійснюється в результаті виділення тепла при пропусканні електричного струму через розплавлений шлак, що служить тілом опору. При плавці отримують чорновий свинець і шлак. Електроди занурені в шлак, другим полюсом електричного ланцюга служить шар розплавленого свинцю. Температуру шлакової ванни в печі підтримують в межах 1400...1450 °С. Склад отримуваного шлаку наступний, %: 33...36 CaO; 20...22 SiO₂; 20...23 FeO; до 12 ZnO. Шлак містить до 3 % Pb, але зважаючи на невеликий вихід шлаку втрати свинцю з ним не перевищують 1,6 %.

Гази електропечі проходять через систему пиловловлювання. Тепло газів, що відходять, утилізується в паровому котлі.

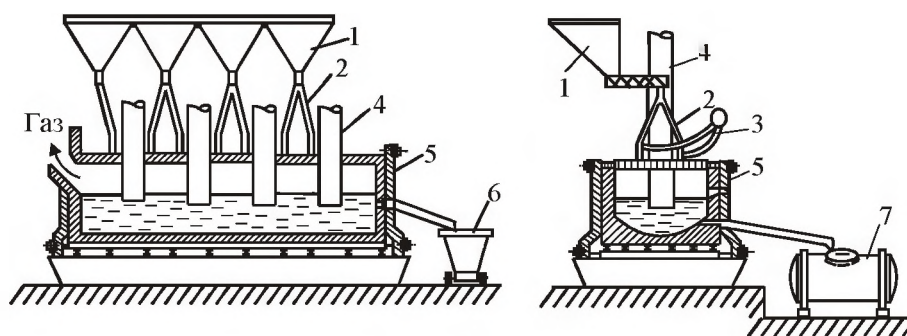
Пряме витягування свинцю в чорновий метал складає 97 %, а загальне витягування в рафінований метал - 98,2 %. Витрата електроенергії на 1 т шихти рівна 1730 кВт.

Інший варіант технології отримання свинцю передбачає плавку концентрату в електропечі у зваженому стані. Сульфідний свинцевий концентрат, підсушений до 2 % вологи, розпилюють підігрітим повітрям під склепіння печі. Можливо використовувати повітря, збагачене киснем.

При плавці в зваженому стані сульфід свинцю під склепінням печі частково окислюється киснем повітря і осідають у ванну печі. Значна кількість концентрату несеться газами, що відходять, у вигляді пилу. Пил уловлюють і повертають в піч.

Піч має прямокутний перетин (рис. 1.33) розміром 13,4×4,3 м, обладнана чотирма розташованими в ряд електродами діаметром 1,0 м. Електрична потужність печі 8000 кВА. Ванна печі (від нижньої відмітки поду до верхньої відмітки шлаку) обмежена охолоджуваними водою кесонами. У одного з торців печі влаштований кесонований газовідвід, сполучений з котлом-утилізатором.

Шихту подають стрічковим конвеєром до дозуючих бункерів, що знаходяться над піччю. З бункерів шихту, що складається з концентрату, вапняку і пилу, шнеками подають в отвори, розташовані в склепінні печі навколо кожного електроду. У завантажувальні отвори введені сопла для подачі повітря.



1 - бункери з дозаторами для концентрату, коксу, вапняку, оборотного пилу; 2- подача шихти; 3 - подача повітря; 4 - електроди; 5 - електропіч; 6 - ківш для шлаку; 7 -конвертер для чорнового свинцю

Рисунок 1.33 – Електропіч для плавки свинцевого концентрату

Повітря підводять в зону горіння печі від турбоповітродувки під тиском 300 кПа. Швидкість повітря, нагрітого до 300 °С, на виході з сопла складає 60 м/с.

Витрата повітря складає 2,2 м³/с і регулюється за допомогою клапанів окремо для кожного сопла.

Пристрій сопла забезпечує горизонтальну подачу повітря, яке, підхоплюючи частинки шихти, додає їм вихровий рух в просторі між електродами. За цих умов, не дивлячись на невелику відстань між склепінням і шлаковою ванною (1,7 м), забезпечується достатня тривалість випалення, що супроводжується видаленням більшої частини сірки і окисленням сполук заліза і цинку. Продукти випалу (тверді і рідкі) скупчуються в шлаковій ванні, в якій завершуються всі реакції плавки і розділяються свинець і шлак.

Температура в зоні горіння сульфідів складає 1150...1175 °С. Температура шлакової ванни, рівна 1350 °С, вона досягається за рахунок виділення теплоти при проходженні електричного струму через шар шлаку від нижньої кромки електроду до поверхні металевої ванни.

Особливу увагу при плавці приділяють складу шлаку. Вміст СаО підтримують на рівні 32...35 %, що значно вище, ніж в шлаках шахтної плавки. Це роблять для максимального зниження вмісту свинцю в шлаках. Підвищення тугоплавкості шлаку, яке обумовлене введенням надлишку СаО, в умовах електротермічної плавки не викликає ускладнень, оскільки температура шлакової ванни може бути вельми значною.

Оксид FeO , що міститься в шлаку в кількості не менше 9 % забезпечує необхідну електропровідність шлаку для роботи з напругою між електродами 200 В. Вміст в шлаку ZnO , також сприяючого підвищенню електропровідності шлаку, допускається до 15 %, вміст SiO_2 - до 23 %.

Як флюс зазвичай застосовують тільки вапняк.

У піч завантажують коксову дрібницю в кількості 5,5 % до маси шлаку. Кокс додають для зниження вмісту свинцю у шлаку, унаслідок протікання реакції відновлення (1.13), і для зменшення витрати електродів, що взаємодіють зі шлаком.

Чорновий свинець, що містить до 3 % S, випускають з печі в один з конвертерів, де його продувають повітрям. При конвертуванні свинцю близько 55 % S віддаляється у вигляді SO_2 . Частина сірки виводиться в штейн. Штейн і оксид свинцю знімають з поверхні металу, подрібнюють і повертають в електропіч на плавку. Свинець після конвертування транспортують в ковшах в рафінувальний цех. Шлак електропечі безперервно випускають в ковші і направляють на фьюмінгування для витягання з них свинцю і цинку.

Гази електропечі, що відходять з температурою 1100 °С, охолоджують в котлі-утилізаторі, очищають від пилу і направляють на виробництво сірчаної кислоти. Гази містять близько 6 % SO_2 . Пил, уловлений в утилізаторі і в електрофільтрі, повертають в піч.

Не дивлячись на перехід значної кількості свинцю в оборотний пил (36 % від завантаженого з концентратом), загальнозаводські показники є високими: витягання свинцю в рафінований метал складає 97,8 %, втрати свинцю зі шлаками не перевищують 1,1 %. У чорновому свинці мало металів-домішок. Миш'як, сурма і олово окислюються при конвертуванні і переходять у шлак; кадмій концентрується в оборотному пилу.

Витрата електроенергії досягає 2920 кВт/т рафінованого свинцю. Кампанія електропечі триває більше двох років. Якнайкращі показники процесу досягаються при переробці концентратів, що містять 65...76 % свинцю. Електроплавлення перед шахтною плавкою має наступні переваги:

- можливість герметизації печі і створення при цьому хороших санітарно-гігієнічних умов для обслуговуючого персоналу;

- відносно мала кількість газів, що відходять (у 8...12 разів менше, ніж в шахтній печі), що спрощує і здешевлює пиловловлювання;
- високий термічний коефіцієнт корисної дії печі (60 % і більш);
- можливість максимальної механізації і автоматизації металургійного процесу;
- легкість отримання в електропечах високих температур, що дозволяє вести плавку на будь-який склад шлаку, причому флюсів для плавки майже не вимагається;
- можливість створення в печі будь-якої атмосфери: сильно відновною, слабо відновною і нейтральною.

При електроплавленні для повнішого відновлення оксиду свинцю на поверхні розплавленого шлаку необхідно мати шар коксу завтовшки 50...80 мм. На межі розплав - кокс за рахунок взаємодії вуглецю з розчиненими оксидами металів утворюється основна частина оксиду вуглецю, що створює в печі потрібну відновну атмосферу.

1.4.5 Содова і лужна плавка в електричних печах

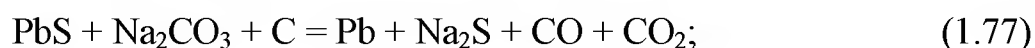
Недоліки, властиві відновній і реакційній електроплавці, зумовили пошуки нових способів переробки свинцевих сульфідних концентратів в електропечах. Найбільший інтерес з них представляє содове і лужне електроплавлення.

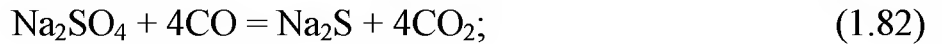
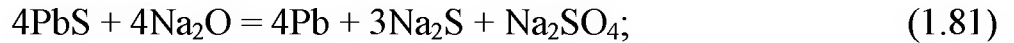
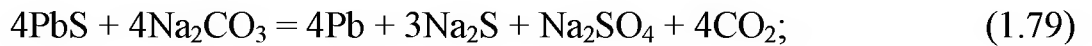
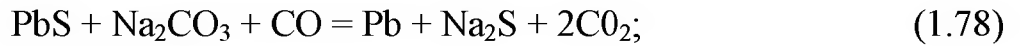
Суть содового процесу полягає в плавці в електропечі сульфідного концентрату в суміші з кальцинованою содою і відновником при 1000...1100 °С. В результаті плавки отримують два рідкі продукти: чорновий свинець і шлако-штейновий розплав. Шлакоштейновий розплав (сплав на основі оксидів і сульфідів лужних металів).

Процес передбачає концентрацію срібла, золота і вісмуту в чорновому свинці, а цинку і міді в шлакоштейновому розплаві. Кадмій і талій концентруються в пилу.

У чорновий свинець витягується до 98 % Pb, який вже очищений від таких домішок, як мідь, миш'як і сурма. Вміст міді в чорновому свинці складає не більше 0,1 %.

Хімізм процесу виділення свинцю безпосередньо з сирих сульфідних концентратів при содовому електроплавленні можна представити наступними реакціями:





Промислові випробування способу содової плавки показали, що свинець з необпалених сульфідних концентратів будь-якого складу можна витягувати при витраті соди 100 % і коксика 10 % від маси концентрату. Температуру процесу підтримують в діапазоні 1000...1100 °С. Розділення продуктів плавки достатнє хороше. Розподіл металів за продуктами плавки наведено в табл. 1.8.

Таблиця 1.8 – Масова частка (%) металів у продуктах содової плавки

| Продукти плавки | Pb | Cu | Zn | Au | Ag | Bi | Cd | As | Sb |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Чорновий свинець | 98,1 | 3,5 | – | 98,8 | 88,4 | 85,0 | – | 36,0 | 83,3 |
| Шлако-штейновий розплав | 0,93 | 94,5 | 71,2 | 1,1 | 11,3 | 15,0 | 2,1 | 57,3 | 16,7 |
| Пил | 1,23 | 0,55 | 21,0 | 0,06 | 0,3 | – | 97,9 | 7,0 | – |

Переваги содової плавки:

- виключення процесу випалу концентрату;
- високе пряме витягування свинцю в чорновий метал;
- невеликий вміст в чорновому свинці міді і миш'яку, що полегшує процес рафінування свинцю і знижує його загальні втрати;
- декілька кращі умови праці обслуговуючого персоналу.

До недоліків содової плавки слід віднести велику витрату дорогої і дефіцитної кальцинованої соди і значну кількість шлакоштейнового розплаву, що підлягає гідрометалургійній переробці. Таким чином, відносно висока вартість соди і невисока комплексність використання цінних складових концентрату стримують впровадження содового електроплавлення у виробництві свинцю.

Необхідно відзначити, що, як показали дослідження, швид-

кість взаємодії сульфідів свинцю, міді, вісмуту і сурми з карбонатом калію вище, ніж з карбонатом натрію. Максимальна швидкість взаємодії PbS з карбонатами калію і натрію настає при 900 °С. Взаємодія сульфиду міді з карбонатами йде з максимальною швидкістю при 1200 °С, сульфиду вісмуту - при 1000 °С. Взаємодія сульфідів цинку і заліза з Na₂CO₃ и K₂CO₃ протікає при 800 °С, але максимальна швидкість досягається при 1100 °С і вище. Сульфіди сурми з великою швидкістю реагують з карбонатами калію і натрію при 700 °С.

Промислові випробування содового електроплавлення з добавкою поташу (K₂CO₃) в кількості 12...15 % від маси соди і при витраті відновника 6 % від маси концентрату підтверджують ведення процесу при 900...1000 °С. Шлако-штейновий розплав при температурі плавки відрізнявся високою рідкотекучістю. Розшарування продуктів плавки хороше. Продуктивність електропечі за концентратом складає 7...8 т/(м²·добу), за шихтою 10 т/(м²·добу). Витягання свинцю в чорновий метал складає 94...96 % при вмісті свинцю 99,5 %. У чорновому свинці концентрується до 99 % (Au+Ag) і більше 90 % Ві. Добавка поташу покращує техніко-економічні показники содового електроплавлення, але вартість плавки все ще залишається високою з-за великої витрати карбонатного флюсу.

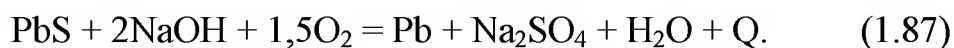
Технологія низькотемпературної лужної свинцевої плавки запропонована М.П. Смирновим. Для легкоплавкого і токсичного свинцю з точки зору екології, енергозбереження, регенерації лугу вона є найбільш перспективною по відношенню до інших способів переробки свинцевої сировини. Окрім цього, дана технологія може бути ефективно використана для переробки золотовмісних пірит-галенітових промпродуктів і інших подібних матеріалів.

У основі технології лужної свинцевої плавки лежать реакції:

– у нейтральному середовищі



– у окислювальному середовищі



В обох випадках процес здійснюється без додавання вуглеце-

вого відновника, а в окислювальному середовищі супроводжується великим виділенням тепла ($Q=702$ кДж/моль PbS), тобто процес протікає автогенно. В результаті плавки утворюються розплави свинцю, сульфідно-сульфатний плав у разі нейтрального середовища і сульфатний - при окисленні. Свинець, що отримується, в порівнянні з чорновим свинцем існуючих технологій менш забруднений домішками і не вимагає проведення ряду складних і енерговитратних операцій рафінування. У ній концентрується більше 97...98 % благородних металів і вісмуту. Мідь, миш'як і сурма переходять в лужний плав. Виходячи з наявності фаз, що утворюються за реакціями, модель подібності даного процесу може бути представлена в концентраційному об'ємі багатоконпонентної системи PbS-Na₂S-Na₂SO₄-NaOH, а оптимальні її температурні режими - співвідношенням компонентів даної системи.

Системи, які створюють дану модель подібності (PbS-Na₂S; PbS-Na₂SO₄; Na₂S-NaOH; Na₂SO₄-NaOH і Na₂S-Na₂SO₄-NaOH), досліджені. Побудована діаграма стану системи Pb-Na₂S (рис. 1.34) відноситься до перитектичного типу з утворенням інконгруентно-плавкої сполуки 3PbS·Na₂S і евтектики між Na₂S і даною сполукою при 520 °С і складі розплаву з 28 % (мас.) Na₂S.

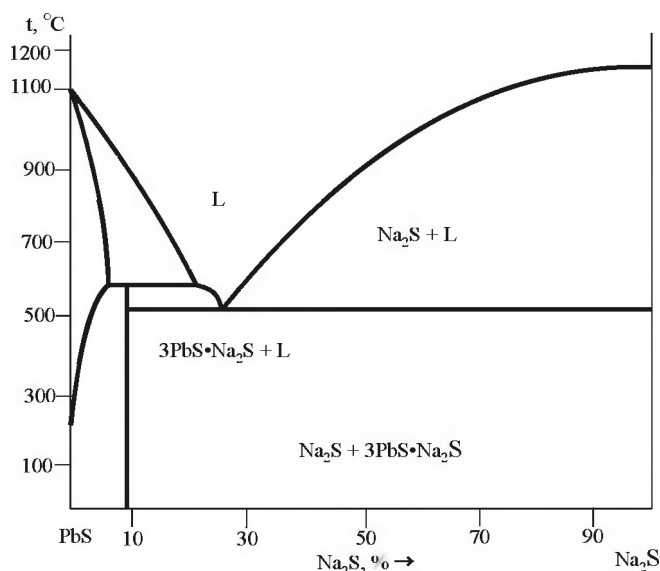


Рисунок 1.34 – Діаграма стану системи PbS-Na₂S

У подальшому дані за системою бувальщини перевірені ще раз і результати в основному були підтверджені, за винятком деякого коректування складу евтектики, що містить 31,5 % Na₂S,

У системі $\text{PbS-Na}_2\text{SO}_4$ (рис. 1.35) практично повністю відсутня розчинність компонентів в рідкому і твердому станах.

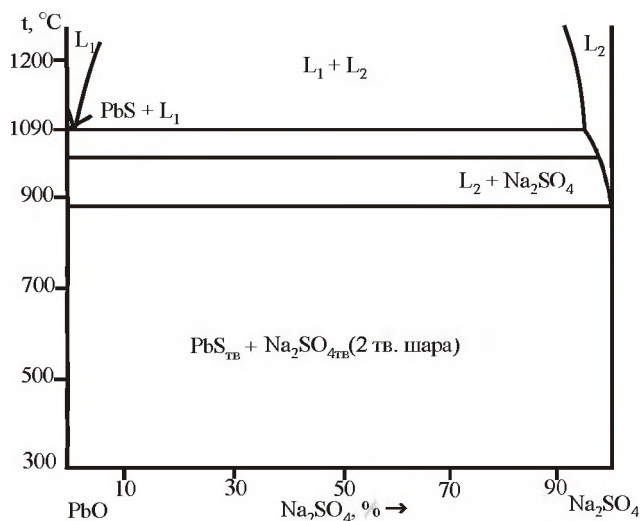


Рисунок 1.35 – Діаграма стану системи $\text{PbS-Na}_2\text{SO}_4$

Початок кристалізації PbS з розплаву відбувається по монотетичній реакції при $1035\text{ }^\circ\text{C}$, тобто всього лише на $55\text{ }^\circ\text{C}$ нижче за точку його плавлення. Область розшарування має межі від 1,0 до 95 % Na_2SO_4 . Евтектика має склад з 99,5 % Na_2SO_4 і температуру $875\text{ }^\circ\text{C}$, тобто лише на $9\text{ }^\circ\text{C}$ нижче за температуру плавлення чистого сульфату натрію.

Застиглий сплав має чітко виражену структуру розшарування на два шари: нижній - сульфідний (PbS) і верхній - сульфатний (Na_2SO_4). Такий характер розшарування відзначали при вмісті 20 % Na_2SO_4 і більш. При меншому вмісті сульфату з-за підвищеної в'язкості розплаву при температурах дослідів ($1100\dots1250\text{ }^\circ\text{C}$) сульфатна фаза не утворює окремого монолітного шару, а затримується у в'язкому розплаві сульфиду свинцю. Наявність температурних ефектів при $985\text{ }^\circ\text{C}$ пояснюється твердофазним переходом.

У системі $\text{Na}_2\text{S-NaOH}$ при кристалізації розплаву утворюються дві інконгруентно плавких сполуки: $\text{NaOH}\cdot\text{Na}_2\text{S}$ (S_1) при $750\text{ }^\circ\text{C}$ і $\text{NaOH}\cdot 2\text{Na}_2\text{S}$ (S_2) при $890\text{ }^\circ\text{C}$. При температурах нижче $225\text{ }^\circ\text{C}$ ці сполуки розкладаються на початкові компоненти. Точка евтектики $\text{NaOH}+\text{S}_1$ має температуру $280\text{ }^\circ\text{C}$ і склад: 91 % NaOH і 9 % Na_2S . На діаграмі є ряд ліній фазових переходів (при 300 і $310\text{ }^\circ\text{C}$), а також лінія вірогідного розпаду подвійних сполук, що утворюються в системі. Дослідження не підтвердила наявності в системі подвійних

сполук. Діаграма стану даної системи відноситься до простого евтектичного типу (рис. 1.36).

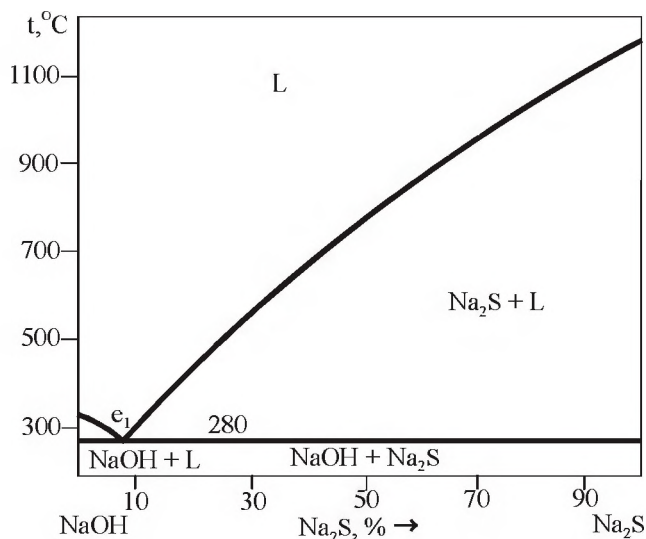
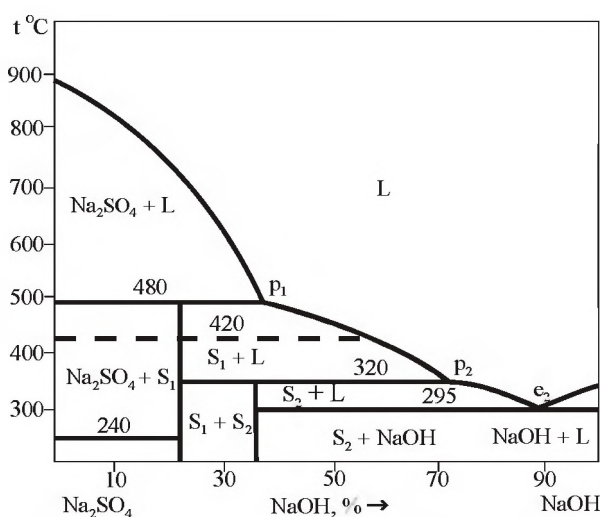


Рисунок 1.36 – Діаграма стану системи $\text{Na}_2\text{S-NaOH}$

Евтектика NaOH і Na_2S має температуру $280\text{ }^\circ\text{C}$ і склад: 91% NaOH і 9% Na_2S . Встановлено існування в системі двох сполук: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$ и $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$, плавких інконгруентно при 316 і $485\text{ }^\circ\text{C}$, відповідно, і евтектики з 96% NaOH і температурою $293\text{ }^\circ\text{C}$. У системі утворюються інконгруентно плавкі $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaOH}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$, (рис. 1.37).



S_1 - сполуки $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaOH}$; S_2 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$

Рисунок 1.37 – Діаграма стану системи $\text{NaOH-Na}_2\text{SO}_4$

Діаграма стану системи $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ відноситься до простого евтектичного типу. Евтектика має температуру $740\text{ }^\circ\text{C}$ і склад: 63% Na_2SO_4 і 37% Na_2S (рис. 1.38).

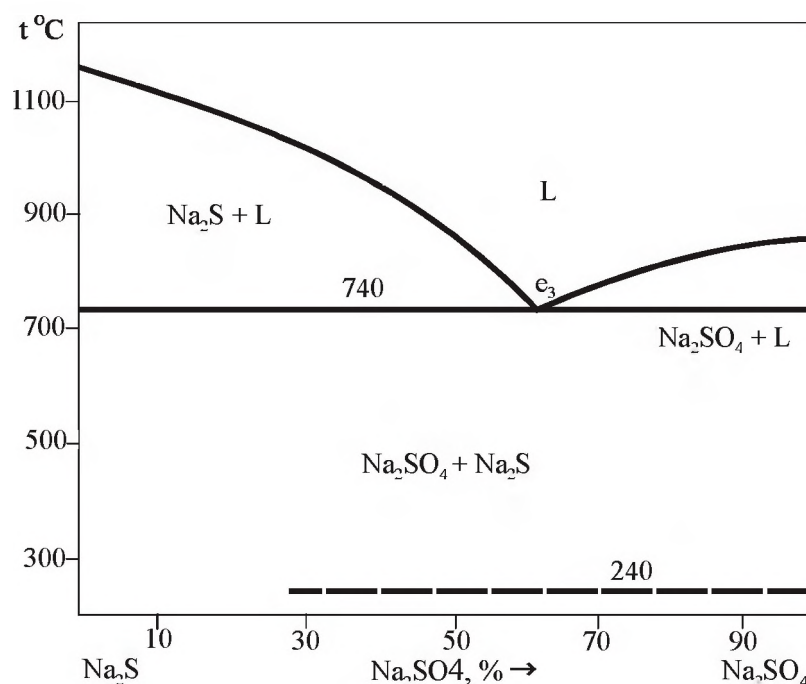
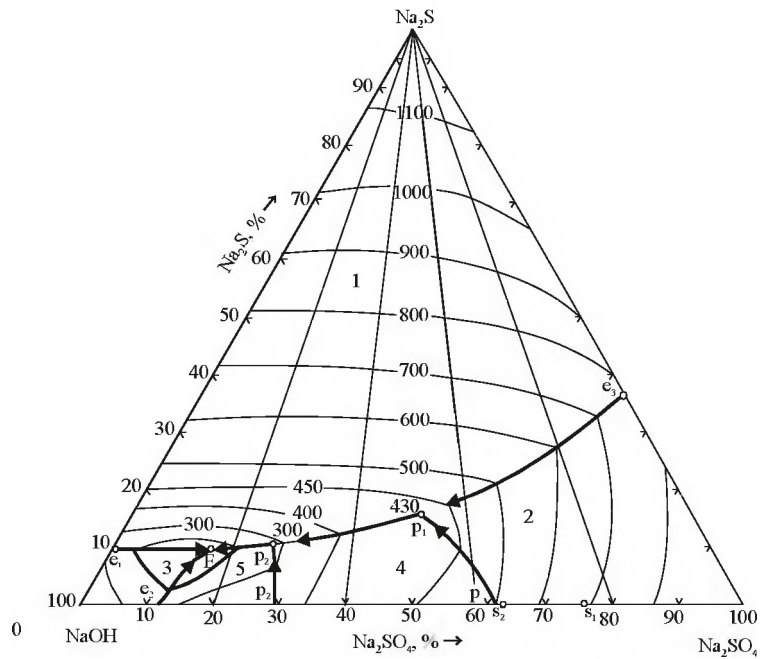


Рисунок 1.38 – Діаграма стану системи Na₂SO₄-Na₂S

Були визначені температури плавкості і побудовані ізотерми первинної кристалізації розплавів системи Na₂S-Na₂SO₄-NaOH. Положення і напрями побудованих ізотерм показали лише тенденцію зниження температур первинної кристалізації розплавів від Na₂S і Na₂SO₄ до складів, збагачених за NaOH. Система була вивчена по 4 променевим розрізам, проведеним з вершини Na₂S на сторону NaOH-Na₂SO₄ у точки складів із вмістом 20, 40, 60 і 80 % Na₂SO₄.

Поверхня ліквідусу даної потрійної системи наведена на рис. 1.39. Велику частину її займає поле первинної кристалізації сульфиду натрію, меншу, але все таки достатню по площі - поле Na₂SO₄ і далі фаза Na₂SO₄NaOH. Мінімальні площі займають площі Na₂SO₄·2NaOH і NaOH.

Температура ликвідусної кристалізації монотонно знижується від вершин Na₂S і Na₂SO₄ у бік прикордонної лінії поля сірчистого натрію, по якій з подальшим пониженням температури відбувається подальший процес подвійної кристалізації аж до потрійної евтектичної точки E, що відповідає складу, %: 15,0 - Na₂SO₄; 76,0 - NaOH; 9,0 - Na₂S і температурі 260 °C. Точки нонваріантної перитектичної кристалізації P₁ і P₂ на прикордонній лінії поля Na₂S відповідають відповідно температурам 430 і 300 °C і складам, %: 42 - Na₂SO₄; 43 - NaOH; 15 - Na₂S; 23 - Na₂SO₄; 67 - NaOH; 10 - Na₂S.



1 - поле первинної кристалізації; 2 - Na_2SO_4 ; 3 - NaOH ; 4 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaOH}$ (S_1), 5- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$ (S_2); p_1 и P_1 – відповідно, точки подвійної і потрійної перитектичної кристалізації S_1 ; p_2 и P_2 – аналогічно для S_2 ; e_1 , e_2 , e_3 - точки подвійних евтектик утворюючих систем; E - точка потрійної евтектики (260 °C)

Рисунок 1.39 – Поверхня ликвидусу системи $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{S}$

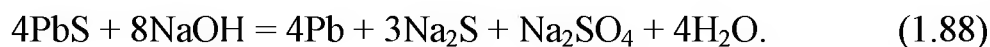
Аналіз даних по діаграмах стану систем, що представляють модель подібності параметрів процесу лужної плавки (системи $\text{PbS} - \text{Na}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaOH}$), дозволяє зробити наступні практичні висновки.

1. При наявності в розплаві вільного сульфїду свинцю в нїм відбувається розшарування з утворенням окремих монофазних шарів - лужного плава і розплаву на основі сульфїду свинцю і сполуки $3\text{PbS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ (маючи високу температуру кристалізації, цей розплав, знаходячись між лужним плавом і розплавом свинцю, при зниженні температури < 900 °C твердітиме і утворюватиме монолітну настіль; щоб уникнути цього процес потрібно вести при співвідношенні NaOH до PbS не нижче стехіометричного);

2. При веденні процесу в нейтральних умовах в лужному плаві встановлюються співвідношення $\text{Na}_2\text{S}:\text{Na}_2\text{SO}_4$, рівні 3:1. Розплави лугу в цьому випадку мають високі температури первинної кристалізації (900...1000 °C). Для зниження температури необхідний надмірний вміст луги в розплаві (~50 % загальної маси розплаву).

3. Виходячи з даних діаграми стану, процес лужної плавки повинен вестися в окислювальних умовах з доведенням співвідношення в розплаві $\text{Na}_2\text{S}:\text{Na}_2\text{SO}_4 \leq 1:(1,5...2)$, що забезпечувало б мінімальну надмірну (проти стехіометрії) витрату лугу - 10 % від розплаву. За дослідними даними, надлишок лугу в межах 15...20 % знижує температуру первинної кристалізації до 550...600 °C (при складі лужного плаву, %: 15...20 NaOH ; ~20 Na_2S ; 60...65 Na).

У основу процесу лужної плавки сирих сульфідних концентратів з їдким натром (лужна плавка), що проходить при 600...700 °С, покладена сумарна реакція:



Реакція (1.88) практично без остачі зрушена у бік відновлення свинцю з сульфїду.

В процесі лужної плавки отримують досить чистий свинець і лужний розплав, в який переходять мідь, цинк, сірка і вся порожня порода. Лужний розплав піддають гідрометалургійній переробці з метою регенерації лугу і виділення інших цінних складових, що перейшли з концентрату. Чорновий свинець рафінують від благородних металів і вісмуту. При лужному електроплавленні можливо витягувати до 98 % Pb в метал з витратою луги 80 % від маси концентрату. Переваги лужної плавки:

- висока продуктивність при порівняно низькій температурі (без випаровування свинцю);
- можливість переробки концентратів будь-якого складу;
- високе пряме витягування свинцю у метал;
- одержання чорнового свинцю значно чистішого, ніж при шахтній плавці.

Проте лужна плавка має і істотні недоліки, які стримують її промислове застосування:

- велика витрата дорогого і дефіцитного лугу;
- складність переробки лужного плаву з метою комплексного витягання з нього цінних компонентів;
- труднощі апаратурного оформлення процесу з-за високої агресивності розплавленого лугу.

1.5 Рафінування чорнового свинцю

1.5.1 Загальні відомості

Чорновий свинець (веркблей), що виплавляється в печах, недостатньо підходить для більшості промислових застосувань. Чорновий свинець завжди містить такі домішки: мідь, сурму, миш'як, цинк, олово, залізо, вісмут, сірку, срібло, золото та ін. Необхідність очищення (рафінування) чорнового свинцю обумовлена, по-перше, тим, що домішки, не дивлячись на малий вміст їх в сплаві, сильно

змінюють фізичні і хімічні властивості свинцю (підвищують твердість, зменшують ковкість, знижують корозійну стійкість і тому подібне), роблячи його непридатним для використання в промисловості.

Багато металів-домішок в чорновому свинці представляють значну цінність для промисловості і повинні при рафінуванні витягуватися. Найбільшу вартість мають благородні метали. Іноді загальна вартість домішок в чорновому свинці перевищує вартість самого свинцю.

Ці обставини вимагають введення додаткового переділу – **рафінування**.

Кінцевий ступінь очищення від основних домішок регламентується ГОСТ 3778-98. На свинцевих заводах отримують свинець марок С0, С1, С2 й С3 (див. розділ 1.1.3), які широко використовують в різних галузях промисловості. Необхідна кількість особливо чистого свинцю (марки С00, С000 и С0000), для потреб радіоелектронної техніки і для використання в нових областях науки і техніки отримують за спеціальною технологією.

Ускладнена обробка часто окупається вартістю срібла і золота, що отримуються при рафінуванні свинцю. У розплаві, що містить свинець, цинк, срібло і золото, цинк утворює з сріблом і золотом більш легкі інтерметалічні сполуки, які віддаляються з поверхні розплаву у вигляді так званої сріблястої піни.

Рафінування чорного свинцю можна здійснити пірометалургійним і електролітичним способами. Електролітичне рафінування економічно доцільно тільки при невеликому вмісті домішок в свинці. Тому на більшості заводів прийнятий пірометалургійний спосіб рафінування чорного свинцю.

В процесі рафінування чорного свинцю проводять ряд операцій, порядок здійснення яких залежить від властивостей домішок і сполук, що утворюються: очищення від міді (знеміднення); очищення від телуру (знетелурення); видалення миш'яку, сурми, олова; витягання благородних металів (знесріблення); очищення від цинку (знецинкування); видалення вісмуту (зневісмучення); «якісне рафінування» (очищення від кальцію, магнію, сурми, цинку).

Для окислення найбільш активних металів-домішок, таких, як

миш'як, сурма і іноді олово, веркблей нагрівають в повітрі. Після очищення від міді на деяких заводах його пропускають через ватержакетні відбивні печі (700 °С) з безперервним завантаженням, продуванням повітрям і випуском.

Срібло і залишкову мідь видаляють в рафінувальних котлах, додаючи порошкоподібний цинк, який зменшує розчинність цих металів і сприяє утворенню цинково-срібно-мідної «піни». Останні сліди цинку віддаляються вакуумною перегонкою.

Вісмут видаляють додаванням кальцію або магнію для утворення тугоплавких сполук Ca_3Bi_2 і Mg_3Bi_2 . На завершальному етапі додають селітру або каустичну соду (або те і інше) для видалення малих домішок миш'яку, сурми, кальцію і магнію, і в результаті залишається свинець чистоти 99,95...99,99 %. Подальше електролітичне рафінування може дати свинець чистоти 99,999 %.

На кожній стадії рафінування утворюються проміжні продукти – шлікери (знімання), в які переходять домішки і частина свинцю. Шлікери піддають самостійній переробці

Принципова технологічна схема рафінування чорного свинцю приведена на рис. 1.40. У схему включені всі операції з очищення свинцю. Залежно від складу металу, що рафінується, схема може бути змінена.

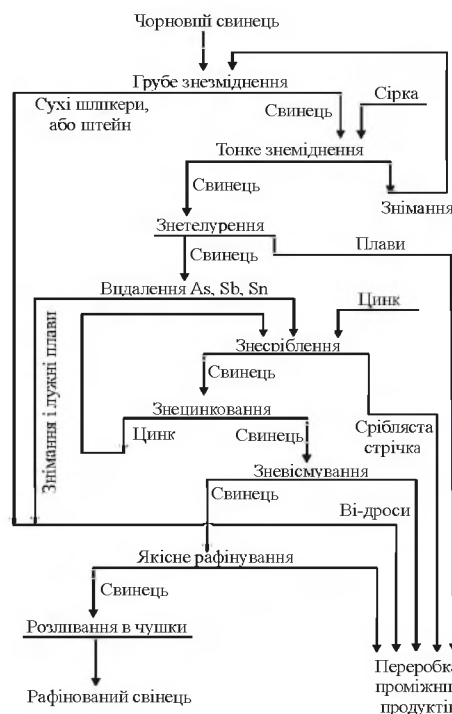


Рисунок 1.40 – Технологічна схема рафінування чорного свинцю

1.5.2. Очищення чорного свинцю від міді

1.5.2.1. Теоретичні основи знеміднення чорного свинцю

Процес очищення чорного свинцю від міді здійснюють в дві стадії: грубе знеміднення і тонке знеміднення.

Попереднє грубе знеміднення засноване на малій розчинності міді в свинці, що різко зменшується з пониженням температури розплаву. Виходячи з фрагменту діаграми стану системи Pb-Cu (рис. 1.41), можна зробити висновок, що при повільному охолодженні розплаву, який містить 2...3 % Cu, зміна складу рідкої фази достатньо точно буде виражена лінією ліквідусу.

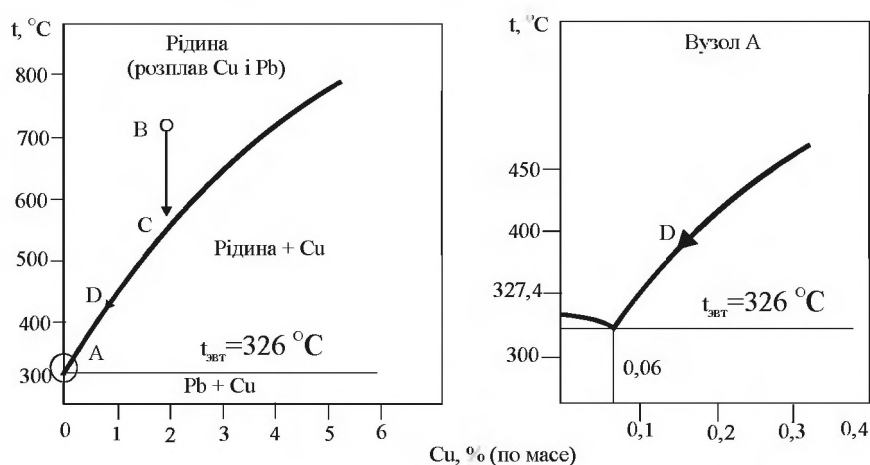


Рисунок 1.41 – Фрагмент діаграми стану системи «свинець - мідь»

Зменшення розчинності міді в свинці при зниженні температури розплаву обумовлює виділення кристалів мідь, кількість якої збільшується у міру зниження температури. Кристали міді, а також її сполуки і тверді розчини з іншими домішками мають щільність, меншу, ніж основний розплав, спливають на поверхню, утворюючи так звані мідні шликери. Їх видаляють з поверхні дірчастим залізним ковшем (шумівкою).

Оскільки розплавлений свинець добре змочує кристали міді, що виділилися, то в шликерах міститься багато свинцю і тим більше, чим нижче температура розплаву. Щоб зменшити винесення свинцю зі шликерами, грубе рафінування ведуть в два прийоми. Спочатку чорновий свинець, випущений з печі з температурою біля $1000 ^\circ\text{C}$, охолоджують до $550...600 ^\circ\text{C}$ і знімають «сухі шликери» (10...30 % Cu і 50...70 % Pb). Ці знімання направляють на окрему

переробку для витягання з них свинцю, міді і інших компонентів. Після видалення сухих шлікерів в розплаві залишається 0,5...0,6 % Cu. Потім температуру розплаву знижують до 335 – 345 °С і знімають «жирні» шлікери (3...5 % Cu; 80...90 % Pb), які направляють в голову процесу знеміднення для виділення з них свинцю, що заплутався, і перекладу міді в сухі шлікери.

Грубе знеміднення дозволяє очистити свинець від міді до залишкового вмісту 0,1...0,2 %. Мінімальний можливий залишковий вміст міді в розплаві, обумовлений її розчинністю в свинці (~0,06 %), на практиці не отримують, оскільки недоцільно вести процес до рівноваги, яка вимагає тривалої витримки розплаву поблизу температури розплавлення свинцю (330...340 °С).

Тонке знеміднення чорного свинцю засноване на введенні в розплав речовин, які створюють з домішками тугоплавкі сполуки, що не розчиняються в свинці. Такими речовинами можуть бути елементарна сірка, хлористий алюміній, їдкий натр у присутності сульфідів.

Простота здійснення, висока швидкість процесу і невелика витрата реагенту зумовили широке розповсюдження способу глибокого очищення свинцю від міді елементарною сіркою. Спосіб дозволяє отримати свинець із залишковим вмістом міді 0,0050...0,0005 %.

Мідь, що розчинена в свинці, взаємодіє з розплавленою елементарною сіркою за реакціями:



а потім



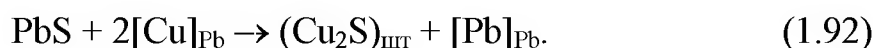
Напівсірчиста мідь Cu_2S має високу температуру плавлення (1130 °С) і практично не розчинна в свинці при температурі процесу. Завдяки порівняно низькій щільності Cu_2S (5600 кг/м³) мідь концентрується на поверхні розплавленого свинцю і видаляється у вигляді сульфідних шлікерів. При знемідненні відбувається також сульфидування свинцю:



Тонке знеміднення свинцю елементною сіркою - процес нерівноважний, реакції (1.89)-(1.91) протікають зліва направо в області, далекій від рівноваги. У цих умовах ступінь знеміднення свинцю залежить від співвідношення швидкостей конкуруючих реакцій (1.90) і (1.91). Дослідження показали, що швидкість реакцій сульфидування міді (1.89) і (1.90) значно вище за швидкість реакції сульфидування свинцю (1.91), і це забезпечує швидке і глибоке очищення свинцю від міді. Присутність в розплавленому свинці олова і срібла, а також зниження температури загальмовує реакцію (1.91) і забезпечує інтенсивніше і повніше знеміднення свинцю сіркою.

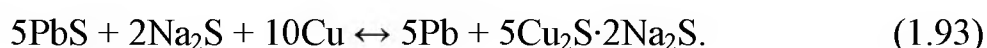
Процес видалення міді зі свинцю - дифузійний. Тому умови контакту свинцю з сіркою і інтенсивність перемішування їх істотно впливають на швидкість процесу. Глибоке знеміднення відбувається при температурі розплаву 335...345 °С. Таким чином, двохстадійне знеміднення чорнового свинцю дозволяє понизити вміст міді в ньому з 2...3 % до 0,0005...0,0050 %. Попереднє грубе знеміднення свинцю здійснюють періодично і безперервним способом.

Безперервне грубе знеміднення засноване на ліквідації міді і її сполук з миш'яком, сурмою і іншими елементами з нижчих, холодніших шарів глибокої свинцевої ванни у верхні шари, що мають високу температуру, з подальшим сульфидуванням міді з перекладом її в штейн. Сульфидування міді у верхніх шарах рідкого свинцю проводять багатим свинцевим концентратом згідно реакції:

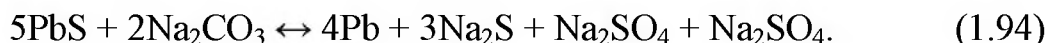


В процесі безперервного знеміднення досягаються очищення чорнового свинцю від міді і отримання товарного штейну. Основні складові штейну - сульфід свинцю, міді і натрію, сума яких досягає 85...95 %. У невеликих кількостях в штейн переходять сульфід заліза і цинку, які присутні в концентраті.

Важливу роль в процесі утворення штейну грає сульфід натрію. Переходячи в штейн Na_2S знижує температуру його плавлення і розчинність в нім свинцю. Розподіл міді між штейном і свинцем в присутності Na_2S визначається рівновагою реакції:



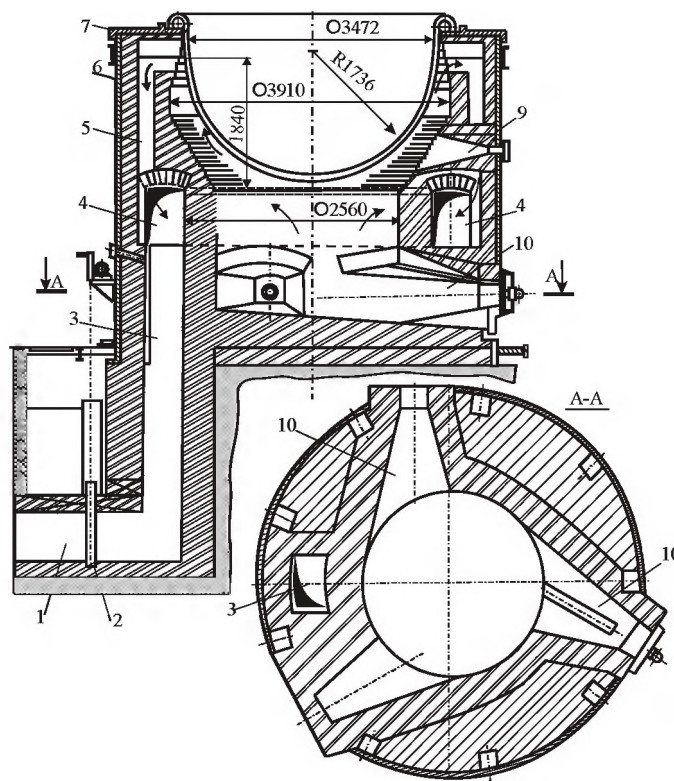
Тому, окрім багатого свинцевого сульфідного концентрату, на знеміднення слід додавати сульфід натрію. Проте зазвичай сульфід натрію в піч не додають, а отримують його безпосередньо в процесі знеміднення в результаті взаємодії соди і сульфиду свинцю концентрату:



Витрата соди складає 1...2 % від маси свинцю. Мідь, що пов'язана з миш'яком (Cu_3As), не взаємодіє з PbS і в умовах безперервного знеміднення при значному вмісті миш'яку в свинці утворює самостійну шпейзову фазу.

1.5.2.2 Практика знеміднення чорнового свинцю

Періодичне рафінування проводять в сталевих котлах (рис. 1.42) з великою відкритою поверхнею дзеркала ванни для зручності обробки металу і прибирання шлікерів.



1 - боров; 2 - шибер; 3 - колектор газів, що відходять; 4 - канал кільцевий, що об'єднує димарі; 5 - димарі (12 шт.); 6 - кожух топки; 7 - плита опорна; 8 - корпус котла; 9 - камера підсосу повітря для охолодження котла; 10 - камера згорання палива

Рисунок 1.42 – Котел для рафінування свинцю з обігрівом природним газом ємністю 150 тон

Місткість казанів досягає 350 т розплаву свинцю. Кожен казан має власну топку. Як паливо застосовують рідке паливо або газ. Газу віддають перевагу, оскільки при цьому менше експлуатаційні витрати і велика тривалість компанії казана. Можливі варіанти рафінувальних казанів з електричним обігрівом.

Для набору і знеміднення свинцю на заводі, як правило, використовують два - три рафінувальні котли. Чорновий свинець з плавильних печей виливають в набірний котел. У міру надходження в нього свинець охолоджується до 550...600 °С. У котлі свинець перемішують мішалкою або шумівкою. Оскільки знеміднення проводять при температурі нижче за температуру плавлення мідьвмістних фаз, то на поверхні свинцю виділяються шлікери у вигляді твердих скориночок, які знімають шумівкою, яку підвішують до мостового крана.

Шлікери завантажують в контейнери і відправляють на подальшу переробку. На заводах, знеміднення свинцю, що містить 1,8...4,5 % Cu, вихід сухих шлікерів складає 18...25 % від маси чорнового свинцю. У сухі шлікери, окрім міді, переходить 10...20 % Pb, 10...30 % Ag, 50...70 % Au, 50...60 % Sb і Sn, 70...90 % As.

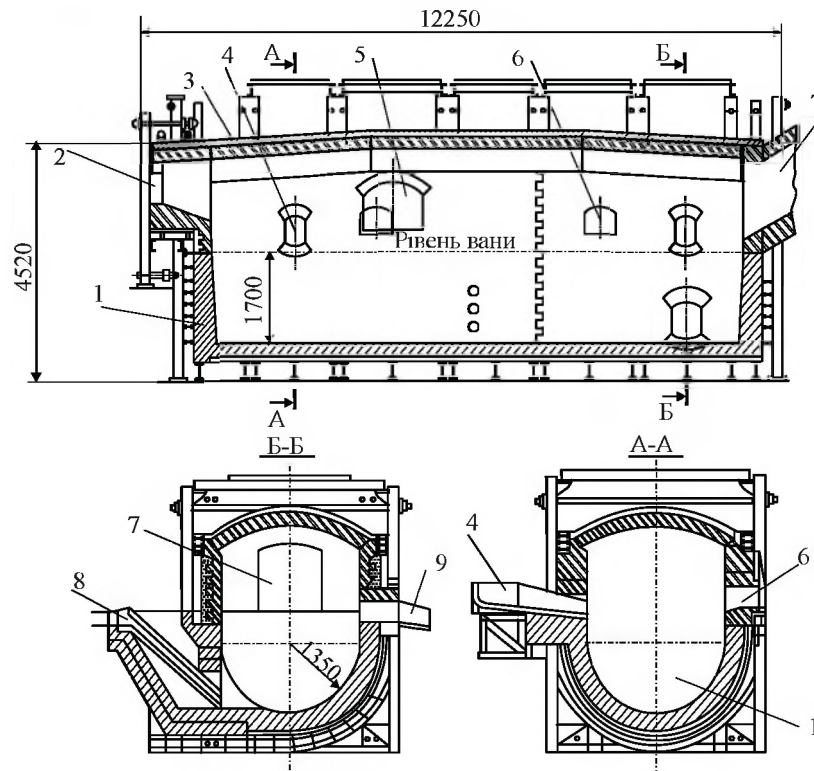
Після видалення сухих шлікерів частково знеміднений свинець охолоджують в тому ж котлі або перекачують в інший з нижчою температурою. Свинець в котлі не перемішують і при 360...370 °С знімають жирні шлікери, які повертають в набірний котел. Вихід жирних шлікерів складає 2...3 % від маси свинцю.

Безперервне знеміднення чорнового свинцю можливо проводити у відбивній печі (рис. 1.43).

Ванну печі виконано у вигляді напівциліндру, футеровано хромомагнетитовою цеглиною і поміщено в кожух. Місткість свинцевої ванни складає 400 т, глибина 1,7 м, площа поду близько 27 м² (2,7×10,2 м), висота шлако-штейнового розплаву 0,1...0,3 м.

Тверді компоненти (оборотні шлікери, соду, свинцевий концентрат) завантажують в піч через вікно за допомогою машини завалення. Висока температура газової фази печі забезпечує плавлення твердих добавок, які утворюють з штейном однорідний розплав. Порожня порода концентрату і деякі домішки в чорновому свинці утворюють шлак, для зниження температури плавлення якого до-

дають кварцовий пісок. Оптимальний склад шлаку, встановлений з розрахунку мінімальної витрати кварцового флюсу, %: 21...22 FeO; 22...24 SiO₂; 7...13 CaO; не менше 4 Na₂O; 5...10 ZnO.



1 - ванна; 2 - вікно для пальника; 3 - зведення; 4 - вікно і жолоб для заливки чорного свинцю; 5 - вікно для завантаження оборотних шликерів; 6 - оглядове вікно; 7 - газохід; 8 - сифон; 9 - льотка для випуску штейна

Рисунок 1.43 – Відбивна пекти для безперервного знеміднення свинцю

Свинець, що подається у ванну зверху, нагрівається до 1000...1100 °С, але у міру опускання вниз охолоджується і з температурою 450...600 °С і вмістом міді 0,3...0,6 % випускається з іншого кінця печі через сифон в котел-міксер. У міксері відбувається подальше охолодження свинцю до 340...345 °С і - знеміднення до 0,1% Cu. Мідь у вигляді жирних шликерів знімають з поверхні свинцю в котлі і повертають назад в піч. Мідь ліквує у верхню частину печі і сульфідується штейновим розплавом. Штейн і шлак невеликими порціями випускають періодично. Шлак випускають у виливниці, а штейн - в піч на доведення.

Ступінь знеміднення свинцю залежить від температури металу, що виходить з печі, і тривалості перебування його у ванні печі. Аналіз роботи промислових печей показав, що для очищення свинцю до вмісту 0,2...0,5 % Cu необхідно, щоб ємність і конструкція

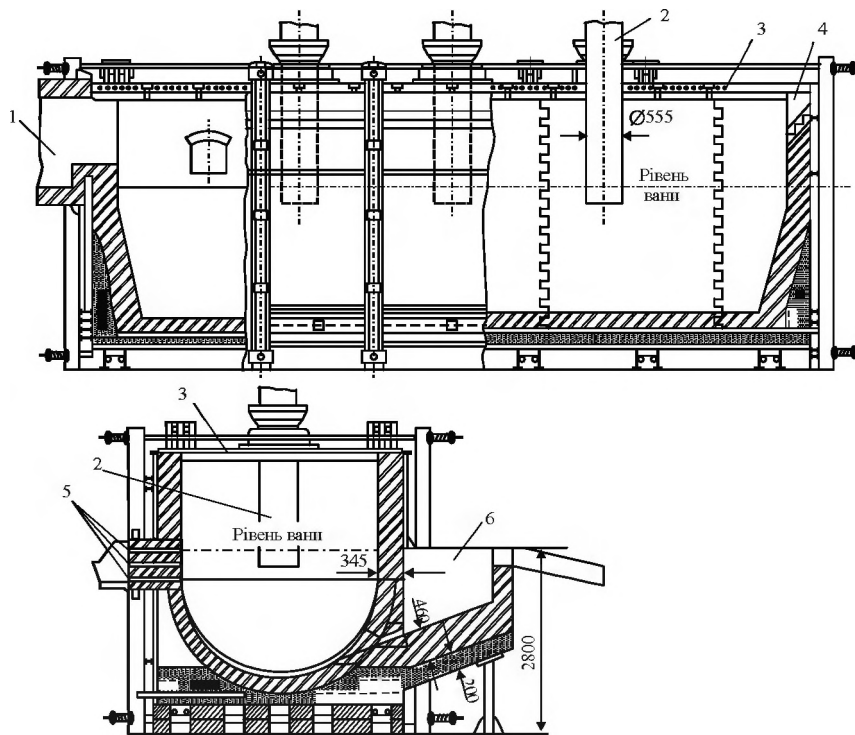
ванни забезпечували перебування свинцю в печі протягом 20...30 годин. На ступінь знеміднення свинцю впливає також відношення Cu:Pb в штейні. Отримання багатих за міддю штейнів погіршує очищення свинцю, приводить до інтенсивного насталеоутворення з тугоплавкої шпейзової фази (Cu_3As , FeAs_2 , Cu_5As_2 та ін.). У зв'язку з цим визнано доцільним проводити безперервне знеміднення чорнового свинцю у відбивній печі з отриманням насичених сіркою бідних міддю штейнів (Cu:Pb=1,0:1,8) - з подальшим збідненням їх свинцем в окремій печі (доведенням).

Доведення штейну здійснюють у відбивній печі, в яку спочатку завантажують соду, а після її розплавлення заливають штейн з печі знеміднення і додають коксик. Витрата соди складає 10...15 %, а коксика - 0,8... 2,0 % від маси штейну. Тривалість процесу доведення 4...5 годин. В результаті плавки штейну з содою отримують чорновий свинець, в який витягується ~65 % Au, ~30 % Ag, 50...60 % As і Sb, а також штейн, що містить 50...55 % Cu і 12...14 % Pb (Cu:Pb=4:6).

Особливість свинцевої ванни в печі для безперервного знеміднення свинцю - безперервне зниження температури по висоті: від 1000...1100 °C у верхніх шарах до 450...550 °C на дні ванни. Одночасно по висоті ванни зменшується і вміст міді до 0,3...0,5 % в нижніх шарах ванни. Впровадження безперервного знеміднення дозволило підняти пряме витягування свинцю в рафінований метал на 15 %, витягування міді в товарний штейн – на 10 %. Крім того, покращилося очищення від сурми, миш'яку, телуру, селену і індію. Гази відбивних печей знеміднення і доведення штейну з запиленістю 1 3 г/м³ охолоджуються в скрубєрі і поступають на очищення.

Електропіч безперервного знеміднення на Усть-Камяногірському свинцево-цинковому комбінаті, Казахстан представлена на рис. 1.44.

У основу її конструкції закладені ті ж принципи, що і в конструкції відбивної печі свинцевого заводу Чимкента. Електропіч – прямокутна з напівкруглим подом. Ванна і стіни футеровані хромомагнетитом. У кесонованому склепінні є три отвори діаметром 650 мм для електродів і один отвір діаметром 300 мм для завантаження реагентів.



1 - газохід; 2 - електрод; 3 - склепіння кесоноване; 4 - жолоб для заливки чорного свинцю; 5 - льотки для випуску штейну і шлаку; 6 - сифон для випуску знемідненого свинцю

Рисунок 1.44 – Електропіч для безперервного знеміднення свинцю

Чорновий свинець заливають з торця печі по похилому жолобу. знеміднений свинець випускають з поду через сифон, розташований на бічній стороні печі. На протилежній стороні печі знаходяться отвори для випуску штейну і шлаку. Гази відводять через газохід у торці печі і очищують у рукавних фільтрах.

Вибір способу обігріву печі залежить від конкретних умов даного підприємства і визначається в основному вартістю газу і електроенергії. Витрата електроенергії на знеміднення свинцю складає 100...110 кВт·год./т, витрата електродів 3...4 кг/т. Вихід продуктів знеміднення, % від маси чорного свинцю: 93,5 - свинець; 5 - штейн; 1 - шлак; 0,5 - пил.

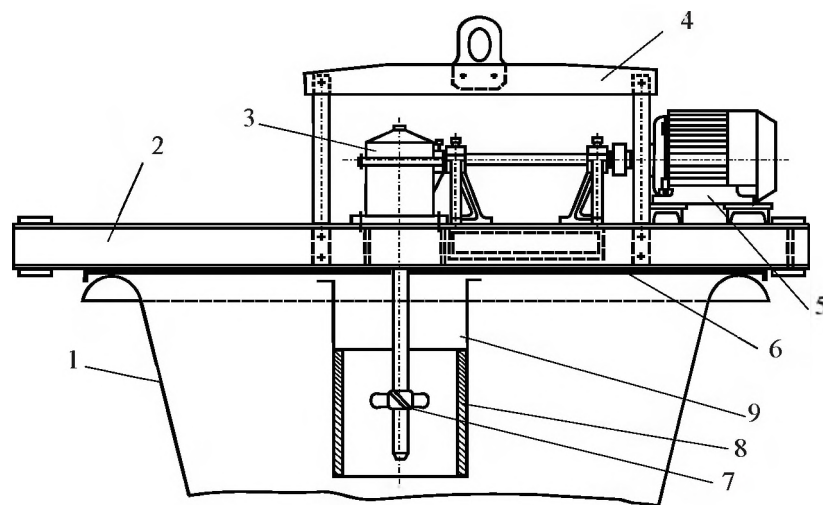
Стійкий режим плавки за струмом забезпечується при наступному складі шлаку, %: 29...32 FeO; 20...22 SiO₂; 6...7 CaO; 8...11 ZnO; 6...10 Na₂O. Окрім шлакотворних компонентів, в ньому знаходиться 7...10 % Pb і 3...5% Cu. Шлак направляють в шихту основної шахтної плавки. Штейн із вмістом 48...50 % Cu, 25...30 % Pb, 15...18 % S направляють на конвертування.

Температура шлаку в печі складає 1280...1300 °С, штейну

960...1050 °С. знеміднений свинець на випуску з сифону має температуру 580...620 °С і містить 0,4...0,6 % Cu. Свинець по жолобу поступає в проміжний котел, де його охолоджують до 340...345 °С. Жирні шлікери повертають в піч.

Остаточне тонке знеміднення на заводах проводять тільки періодично. Свинець після грубого знеміднення направляють в рафінувальний котел для тонкого знеміднення. Температуру свинцю доводять до 335...345 °С, після чого на котел поміщають спеціальну мішалку, за допомогою якої вмішують в свинець сірку. Витрата сірки не перевищує 1,0...1,2 кг/т свинцю. Для зменшення вигорання сірки, збільшення швидкості і ступеня очищення свинцю від міді сірку вводять невеликими порціями у воронку, що утворюється мішалкою. Шлікери знімають з поверхні свинцю після кожного завантаження сірки.

Вмішування сірки в свинець здійснюють механічною трьох- або чотирьохлопатевою мішалкою, яка обертається за допомогою електродвигуна з швидкістю 100...160 хв.⁻¹ (рис. 1.45).



1 - котел рафінувальний; 2 - рама; 3 - редуктор; 4 - коромисло для підйому мішалки; 5 - електродвигун; 6 - ковпак; 7 - пропелер; 8 - циліндр мішалки; 9 - кріплення циліндру

Рисунок 1.45 – Пристрій для вмішування сірки в розплав свинцю

Щоб уникнути розбризування свинцю при роботі мішалки котел закривають металевим ковпаком, а пропелер - відкритим циліндром. Весь механізм укріплено на рамі, за яку мішалку піднімають з котлу мостовим краном перед кожним зніманням шлікерів. Для кращого відділення сульфідних знімань від свинцю після вмі-

шування сірки в мішалку задають деревну тирсу або коксову дрібницю, які сприяють отриманню сухіших шлікерів. Сульфідні шлікери знімають особливо ретельно із зачисткою стінок котла. До кінця операції температуру свинцю піднімають до 370 °С і шлікери від останньої добавки сірки знімають при цій температурі. Зважаючи на короткочасність нагрівання свинцю зворотний перехід міді в свинець є незначним. Вихід сульфідних зніманих складає 2...5 % від маси свинцю; їх повертають в оборот на грубе знеміднення. Сульфідні шлікери містять 1...5 % Cu і 3...4 % S, останнє - свинець. Після тонкого знеміднення в свинці залишається всього 0,001...0,003 % Cu.

1.5.3 Рафінування свинцю від телуру

В процесі переробки свинцевої сировини 60...70 % телуру переходить в чорновий свинець. Вміст телуру в металі, що рафінується, складає 0,005...0,010 %. При рафінуванні чорнового свинцю телур частково переходить в сухі шлікери і сріблясту піну, але основна його частина попутно витягується при виділенні миш'яку, олова і сурми в лужний плав. Труднощі розділення елементів при переробці лужного плаву зумовили введення спеціальної операції — селективного витягання телуру (знетелурення) з чорнового свинцю в самостійний багатий продукт.

Способи очищення свинцю від телуру металевим натрієм і переробки телуристих зніманих розроблені і освоєні на початку першої половини ХХ віку. знетелурення свинцю засноване на здатності телуру утворювати з металевим натрієм стійку і практично нерозчинну у свинці сполуку - телурид натрію Na_2Te , що володіє високою температурою плавлення (953 °С), а також меншою, ніж у свинцю, щільністю, що забезпечує хороше розділення телуру і свинцю в результаті ліквідації Na_2Te на поверхню ванни. Na_2Te добре розчиняється в розплавленому їдкому натру. Щоб зібрати і сконцентрувати Na_2Te , що утворився, на поверхні свинцю створюють шар розплаву NaOH . З метою зниження втрат металевого натрію від спалаху в атмосфері повітря, а також для поліпшення контакту з металом, що рафінується, натрій доцільно вводити у ванну у вигляді заздалегідь приготованого свинцево-натрієвого сплаву, що містить не більше 3

% Na. Оптимальна витрата натрію, що забезпечує витягання телуру понад 90 % за 5...10 хв. перемішування, складає 1 кг на 1 кг Те, витрата їдкого натру від маси свинцю, що рафінується, рівна 0,06 %.

У промислових умовах знетелурення проводять таким чином. Після видалення сульфідних шлікерів свинцеву ванну підігрівають до 400...450 °С, на рафінувальний котел встановлюють мішалку, при працюючій мішалці завантажують свинцево-натрієвий сплав, вводять їдкий натр, перемішують свинець в котлі 10...15 хвилин, прибирають мішалку і після відстоювання протягом 10 хвилин знімають з поверхні свинцю плави, що містять 15...30 % Те, 0,5...1,0 % Se і 70...80 % Pb. У плави переходить 91...98 % Те. Для виділення механічно захопленого свинцю плав переплавляють в спеціальному котлі при 340...370 °С. Виплавлений свинець, повертають на знетелурення, а плав йде на переробку з метою отримання телуру.

Переваги описаного способу - простота апаратурного оформлення, невелика витрата реагентів, отримання багатого за телуром (91...98 %)плаву, що значно спрощує технологію виробництва телуру, зумовили його широке розповсюдження на свинцевих заводах.

На деяких підприємствах знетелурення очищеного від міді свинцю проводять трохи інакше. Так, на заводі «Норддойче Аффінері» (ФРН) застосовують лужний метод. Залежно від кількості телуру в свинці в реакційний циліндр завантажують в декілька прийомів розплавлений їдкий натр, витрата якого складає 5...6 кг на 1 кг телуру. Рафінування проводять при 460 °С протягом 35...45 хв., здійснюючи циркуляцію свинцю через лужний плав. У плав витягують 60...90 % Те. Вихід плаву порівняно невеликий. Вміст в нім телуру не перевищує 15...17 %. Плав направляють на гідрометалургійну переробку. Були запропоновані і інші способи знетелурення, засновані на взаємодії телуру з лужноземельними металами і їх солями. Проте ці способи не знайшли промислового застосування.

1.5.4 Очищення свинцю від миш'яку, сурми і олова

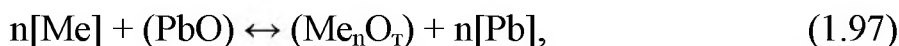
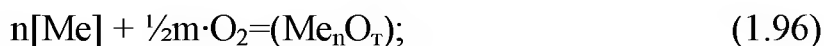
1.5.4.1 Окислювальне рафінування

У свинці завжди присутні миш'як, сурма і олово. Частіше зустрічаються сурма, рідше миш'як і ще рідше - олово. Ці домішки роблять свинець твердим, знижують його антикорозійні властивості.

Наявність сурми, миш'яку і олова в сумі 0,3...0,5 % погіршує очищення свинцю від благородних металів. Способи рафінування свинцю від сурми, миш'яку і олова засновані на тому, що ці домішки володіють більшою спорідненістю до кисню ніж свинець.

У промисловості застосовують два способи рафінування: окислювальний і лужний. Обидва способи можуть бути здійснені і в періодичному, і в безперервному варіантах.

Очищення свинцю від вказаних домішок називають окислювальним рафінуванням. Його здійснюють шляхом подачі повітря до поверхні свинцевої ванни або продування її повітрям при 750...800 °С. Оксид свинцю (глет), що утворюється при цьому, окисляє розчинені в свинці домішки з великою спорідненістю до кисню. Частина сурми, миш'яку і олова окислюється безпосередньо повітрям, проте основним окислювачем служить глет, що має з розплавом більший контакт чим повітря. Механізм окислення може бути представлений сукупністю наступних хімічних реакцій:



де Me - Sb, As, Sn;

n, m - відповідні стехіометричні коефіцієнти.

Оксиди сурми, миш'яку, олова (Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , As_2O_3 , As_2O_5 , SnO_2) взаємодіють з лишком PbO і утворюють нерозчинні в свинці станнати ($\alpha\text{PbO} \cdot b\text{SnO}_2$), арсенати ($p\text{PbO} \cdot q\text{As}_2\text{O}_5$), арсеніти ($p\text{PbO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$), антимонати ($x\text{PbO} \cdot y\text{Sb}_2\text{O}_5$) і антимоніти ($x\text{PbO} \cdot y\text{Sb}_2\text{O}_3$).

Оксидна фаза утворює на поверхні свинцю шлак. Між шлаком і свинцем встановлюється рівновага (1.97).

Розподіл домішки між шлаком і свинцем визначається рівнянням

$$[\text{Me}] = K_c^{-1/n} [\text{Pb}]^{m/n} \times \{(\text{Me}_n\text{O}_m)^{1/n} \cdot (\text{PbO})^{m/n}\}, \quad (1.98)$$

где [Me] - концентрація Sb, As і Sn в свинці;

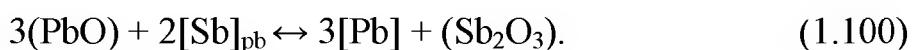
(Me_nO_m) - концентрація оксидів Sb, As і Sn в шлаку;

K_c - концентраційна константа рівноваги реакції (1.97).

Рівноважний розподіл домішки між шлаком і металом залежить від співвідношень концентрацій оксидів домішки і свинцю в шлаку. Так, залишкова концентрація сурми в свинці пропорційна кореню квадратному з концентрації сурми в шлаку:

$$[\text{Sb}] = K_c^{-0,5} \cdot [\text{Pb}]^{1,5} \times \{ (\text{Sb}_2\text{O}_3)^{0,5} : (\text{PbO})^{1,5} \}, \quad (1.99)$$

де K_c - константа рівноваги реакції:



Щоб очистити свинець від сурми до залишкового вмісту 0,02...0,04 %, прийнятого на заводах, вміст Sb_2O_3 у шлаку не повинен перевищувати 20...24 %. Подібне співвідношення можна отримати і для миш'яку, і для олова.

Швидкість окислення домішки пропорційна концентрації домішки в свинці, але не залежить від вмісту її в шлаку. Збільшенню швидкості процесу окислювального рафінування сприяє продування ванни свинцю повітрям, а також використання повітря, збагаченого киснем.

Окислювальне рафінування знемідненого свинцю здійснюють у відбивній печі. При періодичному рафінуванні ємкість печі повинна відповідати ємкості котла для подальшої операції знесріблення або бути кратною їй, якщо піч працює не на один котел.

Піч прямокутного перетину з відношенням довжини до ширини від 1,25 до 2,0. Печі будують з глибокою (0,8 м) і мілкою (0,4 м) ванною. Найбільшого поширення набули печі з мілкою ванною, оскільки в них вище відношення поверхні свинцю до його об'єму і вище швидкість окислення домішок. Ванну печі футерують магнетитовою і хромомангнетитовою цеглиною. На рівні шлаку стінки печі зовні кесонують. Для попередження витoku перегрітого свинцю через шви кладки ванну печі викладають в залізному кожусі.

У піч заливають або завантажують чушки чорного свинцю. Температуру свинцевої ванни підтримують в межах 750...800 °С при інтенсивному підсосі повітря або при подачі дуття. У печі створюють окислювальну атмосферу. Вдування стислого повітря в свинець через охолоджувані водою труби покращує перемішування свинцю і прискорює процес. Відповідно до енергії утворення окси-

дів домішок в першу чергу повинне окислюватися олово, потім миш'як і в останню чергу сурма. Проте розділити домішки в ході окислювальної плавки вдається лише частково.

На початку плавки на поверхні свинцю скупчується олов'янистий шлак у вигляді порошку або тістоподібної маси ясно-жовтого (багато олова, мало домішок) або темно-жовтого (багато домішок) кольору. Олов'янисті знімання видаляють з печі шумівкою.

Миш'яковистий шлак має колір від лимонно-жовтого до світло-коричневого і при 700...800 °С випускається з печі в рідкому вигляді. Потім утворюється сурмя'нистий шлак, колір якого спочатку змінюється від темно-коричневого до чорного за рахунок збільшення концентрації в нім сурми. Потім шлікери стають все більш жовтими за рахунок збільшення вмісту глету. Утворення глету свідчить про закінчення процесу рафінування.

Вміст домішок при періодичному рафінуванні можна знизити до сотих доль відсотку. Свинець при рафінуванні розподіляється таким чином, %: 90...94 - в рафінований метал; 4...8 - в шлак; 1,5...2,0 - з газами.

Вихід всіх шлаків складає 5...8 %. Шлаки містять 65...75 % Pb і до 10...15 % (Sn, As, Sb). У перших зніманнях переважає олово, в других - миш'як, в останніх - сурма.

Питома продуктивність печі при періодичному рафінуванні рівна $\sim 0,2$ т/(м²·год.).

При безперервному здійсненні процесу окислювального рафінування потік свинцю в печі барботують стислим повітрям. Завдяки інтенсивному перемішуванню ванни повітрям і усуненню допоміжних операцій продуктивність печей безперервного рафінування в 8...10 разів вища, ніж печей періодичної дії.

Здійснюють безперервне рафінування в невеликих відбивних печах. Свинець після видалення телуру перекачують в проміжний котел, з якого по похилому жолобу або насосом при 400...420 °С безперервно подають в піч. Трубки для подачі повітря (надмірний тиск 250...500 кПа) вводять в свинцеву ванну через склепіння або бічну стінку печі. Рафінований свинець випускають безперервно з протилежного кінця печі через сифон. Свинець випускають з печі з температурою 730...760 °С. Шлак випускають безперервно або пе-

ріодично через льотку в тому ж торці печі.

Кількість стислого повітря і потік свинцю регулюють так, щоб забезпечити зниження вмісту домішок до необхідної межі - 0,02...0,05 %.

До недоліків окислювального рафінування у відбивній печі (і періодичного, і безперервного) слід віднести:

- перехід в шлак значної кількості свинцю (4...8 %), срібла і вісмуту;
- висока температура процесу і пов'язана з цим велика витрата палива;
- значна втрата свинцю з газами, що відходять (2...6 % від маси чорного свинцю);
- загазованість цеху;
- накопичення і циркуляція у виробництві миш'яку;
- порівняно недовгий термін служби відбивній печі (близько 4 місяців).

Окислювальне рафінування свинцю від олова, миш'яку і сурми застосовують на деяких зарубіжних заводах, що здійснюють безперервне рафінування свинцю.

Більш досконалий спосіб очищення свинцю від олова, миш'яку і сурми - так зване лужне рафінування свинцю.

1.5.4.2 Лужне рафінування

Цей процес засновано на здатності оксидів миш'яку, сурми і олова утворювати з лугом нерозчинні у свинці сполуки. Основні етапи процесу:

- окислення домішки в розплавленому свинці;
- взаємодія оксидів миш'яку, що утворилися, сурми і олова з розплавом NaOH, що супроводжується перекладом домішок в лужний плав;
- розділення металевої фази і лужного плаву з подальшою їх переробкою.

Спосіб приведення в контакт двох розплавлених фаз, що не змішуються - циркуляція рідкого свинцю через шар лужного розплаву - дозволяє різко збільшити швидкість масообміну процесів.

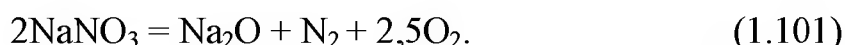
Для інтенсифікації процесу окислення домішок в свинці необхідно в одну з фаз вводити достатньо сильний окислювач. Таким окислювачем є нітрат натрію (натрієва селітра), що добре розчиняється в лужному розплаві.

З метою економії дорогого їдкого натру, його частково замінюють NaCl, який вводять в лужний розплав, але в кількості не більше 20 % (по масі). Збільшення вмісту NaOH в лужному розплаві

понад 20 % призводить до зниження швидкості процесу, особливо при рафінуванні свинцю від олова.

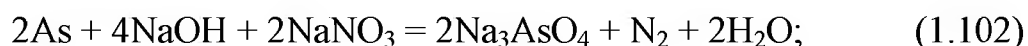
Фізико-хімічні властивості обох фаз забезпечують високу ефективність процесу при 420...450 °С.

При лужному рафінуванні рідкий свинець, забруднений Sn, As і Sb, циркулює через шар розплаву суміші NaOH. У розплав безперервно вводять селітру NaNO₃, яка в розплаві розчиняється, нагрівається і при температурі вище 308 °С розкладається з виділенням кисню:



Кисень, що виділяється, окислює домішки (As, Sn, Sb), оксиди яких взаємодіють з Na₂O і NaOH і утворюють станат (Na₂SnO₃), арсенат (Na₃AsO₄) і антимонат (Na₃SbO₄) натрію.

Сумарні реакції, що протікають при лужному рафінуванні, можна представити в наступному вигляді:



За наявності великого надлишку свинцю частково утворюється плюмбіт натрію, який добре окисляє домішки і сприяє рафінуванню свинцю.

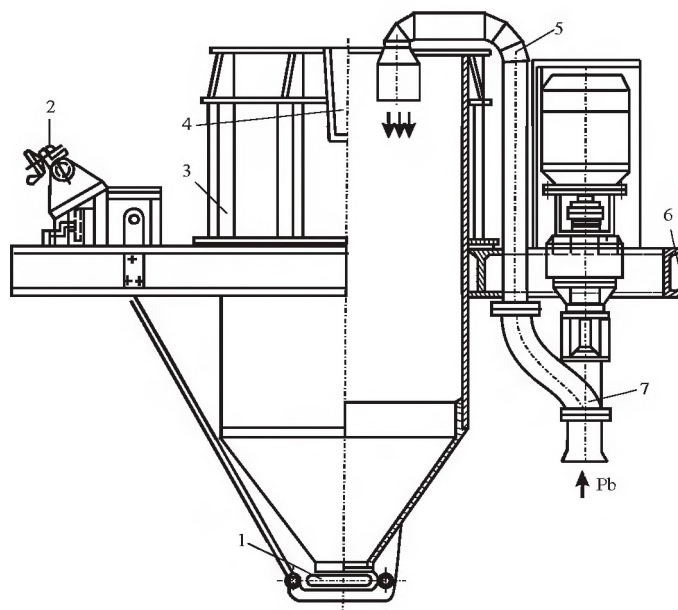
У інтервалі температур 400...460 °С розчинність арсената натрію в розплаві, що містить 85 % NaOH і 15% NaCl, досягає 25% (9% As). Антимонати і станати натрію за цих умов не розчинні і присутні в лужному плаві у вигляді суспензії. Таким чином, лужний плав є гетерогенною сумішшю розплаву NaOH-NaCl-Na₃AsO₄ і твердих частинок антимонату, станату і арсенату натрію.

Накопичення домішок в лужному плаві приводить до збільшення його в'язкості, що може ускладнити розділення фаз. Максимально допустиме насичення лужного плаву домішками, що забезпечує достатню їх рідкотекучість при 400 °С для повного відділення від свинцю і випуску з апарату (2,0...2,7 Па·с) складає 21...24 % суми миш'яку і сурми, 13 % олова. Механізм лужного рафінування

може бути представлений сукупністю наступних стадій:

- дифузії миш'яку, сурми і олова до поверхні краплі рідкого свинцю, яка контактує з лужним розплавом;
- дифузії селітри з розплаву до поверхні краплі свинцю;
- хімічних реакцій між домішками, селітрою і їдким натром на межі розділу фаз, з утворенням твердих кристалів сполук миш'яку, олова і сурми;
- видалення з поверхні краплі свинцю твердих продуктів і дифузії їх в лужний плав.

Лужне рафінування проводять в звичайних рафінувальних котлах за допомогою спеціального апарату. Загальний вид апарату представлено на рис. 1.46.



- 1 - клапан; 2 - механізм управління клапаном; 3 - циліндр реакційний; 4 - жолоб для зливу плаву; 5 – труби - нагнітачі; 6 - рама; 7 - насос

Рисунок 1.46 – Апарат для лужного рафінування

Він зібраний на рамі, яку встановлено на бортах рафінувального котла. Апарат складається з реакційного циліндру з конічною підставою. Циліндр зварений з котельної сталі завтовшки 10...12 мм, у верхній частині він має жолоб для зливу плаву.

Внутрішній діаметр циліндру рівний 1,6 м, висота - 3,5 м. У дні реакційного циліндра є спеціальний механізм, який складається з клапана, штурвалу, конічної зубчатої передачі і тяги. При зануренні апарату в свинець через цей клапан нижня частина апарату заповнюється свинцем. У верхню частину реакційного циліндра подають необхідні для процесу реагенти. Луг разом з хлористим натрієм можна подавати в сухому вигляді або у вигляді розплаву.

Селітру завантажують в сухому вигляді тарільчатим або шнековим живильником. На рамі апарату встановлено два насоси, за допомогою яких в нього безперервно з котла подають свинець, що рафінується. Кінці нагнітальних труб насосів сплюснуті для розбризкування свинцю і отримання великої поверхні контакту його з лужним плавом. Циркулюючий через апарат свинець добре перемішує розплав, тому потреби в мішалці немає. Одночасно в апарат можна залити 3...4 т лугу. Кількість заливок визначається вмістом домішок в початковому свинці і складає зазвичай 2...5.

Операцію лужного рафінування проводять іноді в тому ж котлі, що і операцію знетелурення. Зазвичай свинець перекачують в інший котел, підігрівають до 420...450 °С і відключають топку. Температура надалі підтримується за рахунок тепла екзотермічних реакцій лужного рафінування.

Перед роботою апарат перевіряють. У нім не повинно бути вологи. Клапан повинен бути відкритий. Апарат встановлюють на казан за допомогою мостового крану. Після прогрівання апарату в нього подають луг.

На заводах свинець рафінують зазвичай одночасно від всіх трьох домішок. Процес рафінування від початку до кінця ведуть при роботі обох насосів із швидкістю циркуляції до 40 т/хв. Через 5...10 хв. після пуску в апарат подають селітру в кількості 50...300 кг/год. В кінці останньої заливки луги швидкість подачі селітри зменшують удвічі, а при появі ознак початку окислення свинцю (поява жовтого плаву) - вчетверо.

Насичення плаву домішками визначають візуально. Нормально насичений плав має малу в'язкість. Насичення можна дуже точно контролювати по кількості витраченої селітри. Плав близький до насичення в перших заливках після витрати селітри, що становить 0,25...0,50 від маси залитого лугу. У заводських умовах плави зазвичай насичають до 15...20 і в окремих випадках до 25 %.

Кінець рафінування визначають візуально за кольором плаву і за наслідками спектрального аналізу проб свинцю. У міру окислення і переходу в плав свинцю плав змінює колір від білого, ясно-жовтого до брудно-жовтого з сріблястим відливом. Поява останнього забарвлення служить ознакою кінця рафінування. Рафінуван-

ня свинцю закінчують, коли вміст сурми в свинці знижується до 0,02 %.

Насичений плав видаляють з апарату таким чином. Закривають клапан апарату, насосами заповнюють апарат свинцем, витісняють плав, який витікає з апарату і по жолобу поступає в ківш. Ківш, що заповнений плавом, мостовим краном відвозять на грануляцію. Швидкість витіснення плаву регулюють положенням клапана. Щоб уникнути попадання в ківш свинцю частину плаву залишають в циліндрі.

Після зливу плаву в апарат заливають чергову порцію лугу. Плав від останньої заливки випускають в два прийоми. Основну його кількість випускають в ківш і направляють на грануляцію, а залишки з невеликою кількістю свинцю випускають в інший ківш або виливницю. Цей плав направляють в оборот. При правильному веденні технологічного процесу в плавах міститься металевого свинцю 3...5 % і окисленого - не більше 1,5...2 %. Перекислені плави (до 5...8 % PbO) повертають в процес – завантажують в апарат до заливки лугу.

Таким чином, лужне рафінування здійснюють в три прийоми: заливка в апарат лугу, завантаження селітри (процес окислення) і випуск плаву з апарату. Тривалість першого і останнього прийому не перевищує 10...15 хв. Тривалість окислення домішок залежить від складу свинцю, швидкості його циркуляції через апарат і витрати селітри. Вміст домішок в свинці після лужного рафінування: сурми - до 0,02 %, миш'яку і олова - не більше 0,1 % кожного. Оскільки лужне рафінування добре механізоване, то його обслуговує один робочий в зміну. Обличчя і руки тих, що працюють на лужному рафінуванні повинні бути захищені: попадання бризок лужного плаву на відкриту шкіру може викликати важкі опіки.

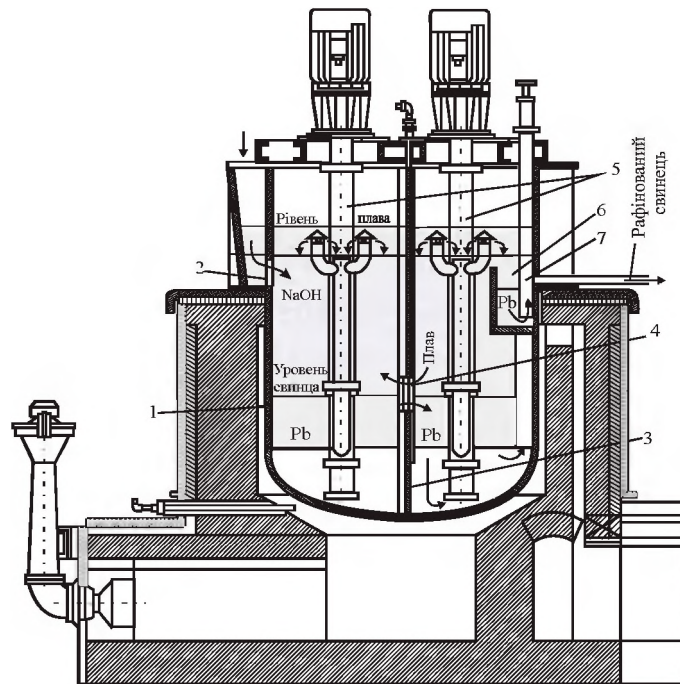
1.5.4.3 Безперервне лужне рафінування

Процес безперервного лужного рафінування свинцю розроблено в другій половині ХХ віку в СРСР. Схему апарату для безперервного лужного рафінування показано на рис. 1.47.

Казан апарату розділено перегородкою на дві камери, що сполучаються між собою через вікно. Насоси, що встановлені в кожній

камері, служать для перекачування свинцю з нижньої частини котлу в область розплаву (суміш їдкою натру і куховарської солі).

У апараті здійснено принцип протитечії. У першу камеру поступає початковий свинець з високим вмістом домішок і плав з другої камери, частково насичений домішками і що містить багато окисленого свинцю і, можливо, селітри (селітру в першу камеру не завантажують).



1 - котел; 2 - вікно для завантаження чорного свинцю; 3 - перегородка; 4 - вікно; 5 - насоси; 6 - збірка; 7 - сифон

Рисунок 1.47 – Апарат для безперервного лужного рафінування свинцю

У першій камері відбувається лише часткове рафінування свинцю за рахунок окислених форм свинцю і граничне насичення плаву домішками при одночасному збідненні його свинцем. Насичений домішками плав випускають з апарату через зливний поріг на грануляцію.

Остаточне рафінування свинцю відбувається в другій камері, куди свинець з першої камери поступає через вікно в перегородці. У другу камеру подають свіжий луг і селітру. Плав в другій камері не насичений домішками.

Очищений від миш'яку, олова і сурми свинець через збірник і сифон направляють на подальшу переробку. Технологічні умови і витрата реагентів при безперервному лужному рафінуванні аналогічні періодичному процесу.

Безперервне лужне рафінування дозволяє усунути витрати часу на допоміжні операції, стабілізувати склад продуктів і понизити окислення свинцю і перехід його в плави.

1.5.4.4 Лужне рафінування з отриманням твердих плавів

Суть цього способу полягає в тому, що на поверхню свинцю в котел або в реакційний циліндр завантажують невелику кількість їдкого натру (приблизно у 10 разів менше, ніж при рафінуванні на рідких плавах) і включають мішалку. Для окислення домішок збільшують дозу натрієвої селітри в 2,0...2,5 рази в порівнянні з рафінуванням на рідких плавах.

У цих умовах відбувається інтенсивне окислення не тільки домішок, але і свинцю, внаслідок чого температура свинцю досягає 550...600 °С. Недолік лугу і велика кількість окислених сполук свинцю і домішок приводить до утворення твердих плавів, які за допомогою шумівки, підвішеної до мостового крану, знімають з поверхні свинцю. Зазвичай витрачають 1,5...2,0 кг NaOH і 15...17 кг NaNO₃ на 1 т свинцю. Вихід плаву складає 8...12 % від маси свинцю. Плави містять 50...70 % Pb (у вигляді оксидів і металу), 3...5 % Sb, 2...5 % As. Лужне рафінування з отриманням твердих плавів може представляти інтерес для невеликих заводів і у разі отримання щодо чистого свинцю, в якому сума (As+ Sn+Sb) ≤ 0,2...0,5%.

1.5.5 Видалення благородних металів зі свинцю

У чорновому свинці міститься до 3 кг/т благородних металів, головним чином срібло. Тому операцію очищення свинцю від благородних металів називають знесріблення. Свинцеві заводи є головними виробниками срібла. Срібло і золото можуть бути виділені зі свинцю наступними способами: окислювальним плавленням свинцю (купелюванням), дробовою кристалізацією, очищенням цинком.

Купелювання полягає в продуванні ванни свинцю повітрям при 900...960 °С. Весь свинець при цьому переводять в глет PbO, а золото і срібло отримують в залишку у вигляді сплаву. Глет потім відновлюють до свинцю. Вміст благородних металів у відновленому свинці складає близько 20 г/т.

Окислювальне плавлення свинцю супроводжується великими втратами металів, як свинцю, так і благородних металів й зв'язано з високими експлуатаційними витратами. В даний час як спосіб рафінування свинцю не застосовується.

Дробова кристалізація заснована на явищі ліквідації. При повільному охолодженні свинцю в інтервалі температур 324...304 °С відбувається кристалізація чистого свинцю з поверхні розплаву, а благородні метали накопичуються в матковому розплаві. Коли концентрація благородних металів в матковому розплаві досягне 2 %, проводять купелювання. Свинець при дробовій кристалізації очищається від благородних металів до вмісту 16 г/т. Спосіб в даний час не застосовують з-за високих втрат металів і значних експлуатаційних витрат. Очищення свинцю від срібла і золота на всіх свинцевих заводах проводять цинковим способом. Спосіб засновано на здатності цинку утворювати із золотом і сріблом нерозчинні в свинці інтерметалічні сполуки і тверді розчини, більш тугоплавкі, ніж свинець. Цинк при цьому в свинці майже не розчиняється. Щільність твердих сплавів, що утворюються, менша, ніж у свинцю, і вони спливають на поверхню свинцевої ванни у вигляді твердої піни, яку видаляють. Залишковий вміст в свинці благородних металів не перевищує 5 г/т.

1.5.5.1 Теоретичні основи очищення свинцю цинком

Процеси, що відбуваються при введенні цинкового пилу в рідкий свинець, що містить срібло і золото, визначаються фізико-хімічними властивостями системи Pb-Ag-Au. Золото і срібло добре розчиняються в розплавленому свинці. Розчинність їх зменшується при зниженні температури. Нижня межа розчинності в свинці срібла складає 2,5 % (по масі) при 304 °С, золота – 15 % (по масі) при 215 °С. У чорновому свинці вміст благородних металів значно нижчий за межу їх розчинності.

Цинк і свинець обмежено розчинні один в одному. З фрагментів діаграми стану системи Pb-Zn (рис. 1.48) виходить, що свинець з цинком при температурі вище 418 °С утворюють два рідких шари, що не змішуються: розчин цинку в свинці (нижній шар) і розчин свинцю в цинку (верхній).

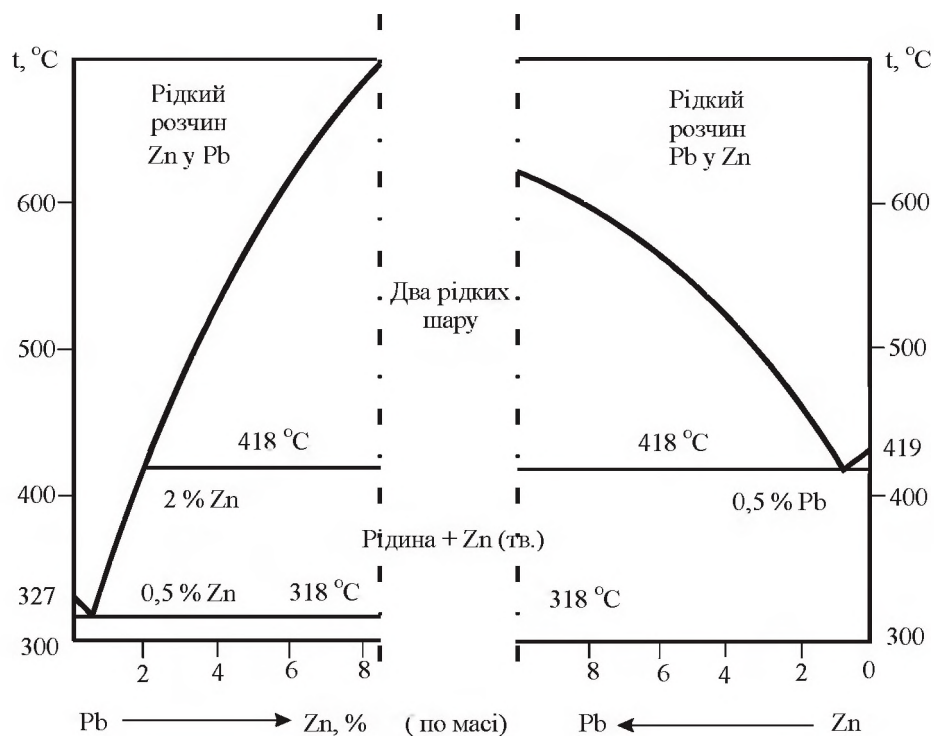


Рисунок 1.48 – Фрагменти діаграми стану системи «свинець - цинк»

У міру зниження температури склад шарів змінюється відповідно до ліній ликвидусу, і при 418 °C цинковий шар містить 0,5 % Pb, а свинцевий 2,0 % Zn. При подальшому зниженні температури системи цинковий шар кристалізується, а концентрація цинку в свинцевому шарі знижується до 0,55 % при 318 °C.

Між цинком і благородними металами при температурі зне-сріблення (330...550 °C) відбувається взаємодія з утворенням твердого при цих температурах сплаву, у складі якого можуть бути інтерметаліди срібла (Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5) і золота ($AuZn$, Au_2Zn_3 , Au_2Zn_5) з цинком, а також їх тверді розчини.

Оскільки золота в чорновому свинці міститься завжди значно менше, ніж срібла, то основну реакцію процесу можна представити наступним рівнянням:



де $[Ag]_{Pb}$ і $[Zn]_{Pb}$ - розчинені в свинці срібло і цинк;

$[AgZn_m]_{Pb}$ - самостійна фаза змінного складу від $m=2,1$ до $m=9,3$.

У заводських умовах найчастіше $m \approx 3$, склад цієї фази відповідає $AgZn_3$. В умовах, близьких до рівноважних, співвідношення концентрацій розчинених в свинці металів і інтерметалідів знаходиться відповідно до рівняння константи рівноваги реакції (1.105):

$$K_c = [AgZn_m]/([Ag] \cdot [Zn]^m), \quad (1.106)$$

де $[Ag]$, $[Zn]$ і $[AgZn_m]$ – відповідно, концентрація Ag, Zn і $AgZn_m$, у свинцевому розплаві, молярні долі;

K_c - концентраційна константа рівноваги.

Якщо врахувати низьку розчинність інтерметаліда $AgZn_m$ у розплавленому свинці, то можна вважати, що у присутності твердої фази $AgZn_m$ у свинцевій ванні завжди насичений розчин цього з'єднання, тобто $[AgZn_m]$ - завжди постійна для даної температури величина. Тоді рівняння (1.106) перетвориться таким чином:

$$k = [Ag][Zn]^m, \quad (1.107)$$

де k і m - величини, залежні від температури системи.

Нижче приведені дані значень m і k :

| | | | | | | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|------|
| $t, ^\circ C$ | 330 | 350 | 375 | 400 | 425 | 450 | 500 |
| m | 4,5 | 4,1 | 3,9 | 3,25 | 3,20 | 2,60 | 1,8 |
| k | 0,0003 | 0,0017 | 0,0087 | 0,028 | 0,085 | 0,214 | 0,71 |

Аналіз рівняння (1.107) з урахуванням температурної залежності k і m дозволяє зробити наступні висновки:

- ступінь очищення свинцю від срібла сильно залежить від температури процесу, зниження температури забезпечує повніше очищення свинцю від срібла ($[Ag]=k/[Zn]^m$);

- підвищення температури свинцевої ванни обумовлює зменшення t , внаслідок чого підвищується вміст срібла в товарному продукті ($AgZn_m$).

Отже, оптимальна температура процесу знесріблення повинна залежати від конкретних умов здійснення рафінування свинцю:

- вміст благородних металів в чорновому свинці;
- вимог до складу отриманого цінного продукту;
- способу його переробки.

Окрім досягнення необхідного ступеня очищення свинцю і отримання як можливо багатого за благородними металами піни, потрібно здійснювати знесріблення при мінімальній витраті цинку і тривалості процесу.

Витрата цинку на знесріблення складається з його кількості, яка необхідна для утворення насиченого розчину в свинці з вмістом $\sim 0,55\%$ (по масі) при $318^\circ C$, а також для утворення сплаву з сріблом (і золотом).

Витрату цинку розраховують по рівнянню

$$q = 0,55 + C_{Ag} \cdot r, \quad (1.108)$$

де q - витрата цинку, % від маси свинцю;

C_{Ag} - початковий вміст срібла (і золота) в свинці, % (по масі);

r - відношення по масі Zn:Ag в багатій піні, що виводиться.

Оскільки $r=0,606/m$, то витрата цинку, відповідно до рівняння (1.108), повинна залежати від температури процесу кристалізації $AgZn_m$. Підвищення температури знесріблення сприяє отриманню більш багатой за благородними металами піни і зниженню витрати цинку. При цьому збільшується швидкість ліквідації піни на поверхню свинцевої ванни і скорочується тривалість операції рафінування.

Проте глибоке очищення свинцю від благородних металів можна отримати тільки при температурі, близькій до температури твердіння свинцю, коли піна утворюється бідна, витрата цинку велика, а в знімання захоплюється багато свинцю. У зв'язку з цим раціональніше знесріблення проводити стадіально.

При високій температурі слід отримувати товарну піну, що багата благородними металами ($>5\%$ Ag), містить мало цинку ($<30\%$) і що направляє на витягання благородних металів. При низькій температурі досягається глибоке очищення свинцю, але виходить бідна піна з великим надлишком цинку. Цю піну слід використовувати як оборотний продукт при більш високотемпературному знесрібленню.

Збільшення числа стадій приводить до значного збільшення трудомісткості операції, зростання тривалості процесу, до додаткових втрат цинку при зберіганні і окисленні оборотної піни. Зазвичай, знесріблення проводять в дві і рідше в три стадії.

Золото взаємодіє з цинком активніше, ніж срібло. Тому при невеликій добавці цинку можна золото виділити в окреме знімання. Мідь, так само як золото і срібло, утворює з цинком тугоплавкі інтерметаліди і переходить в піну, утруднюючи її подальшу переробку і збільшуючи витрату цинку. Тому мідь видаляють зі свинцю до знесріблення.

Миш'як і телур утворюють з цинком міцні сполуки і переходять в піну, збільшуючи витрату цинку і утруднюючи відділення пі-

ни від свинцю. Останнє особливо характерно для миш'яку. Сурма і олово при вмісті понад 0,3...0,5 % утрудняють відділення піни і ускладнюють її переробку. Вісмут при знесрібленні повністю залишається в свинці. Таким чином, такі домішки, як мідь, телур, миш'як, сурма, олово, необхідно видаляти з чорнового свинцю до операції видалення срібла.

1.5.5.2 Практика знесріблення

Процес в рафінувальних котлах ведуть періодично. Принципова технологічна схема знесріблення свинцю, що прийнята на більшості заводів, приведена на рис. 1.49. У нагрітий до 510...530 °С свинець, що містить благородні метали, вмішують багату оборотну піну від попередньої операції. При зниженні температури до 480...500 °С знімають багату товарну піну, що спливла. Її направляють на спеціальну переробку. Товарна піна містить, %: 6...11 Ag, 0,01...0,02 Au, 25...30 Zn, 60...70 Pb. Вихід піни складає 1,5...2,0 % від маси свинцю.

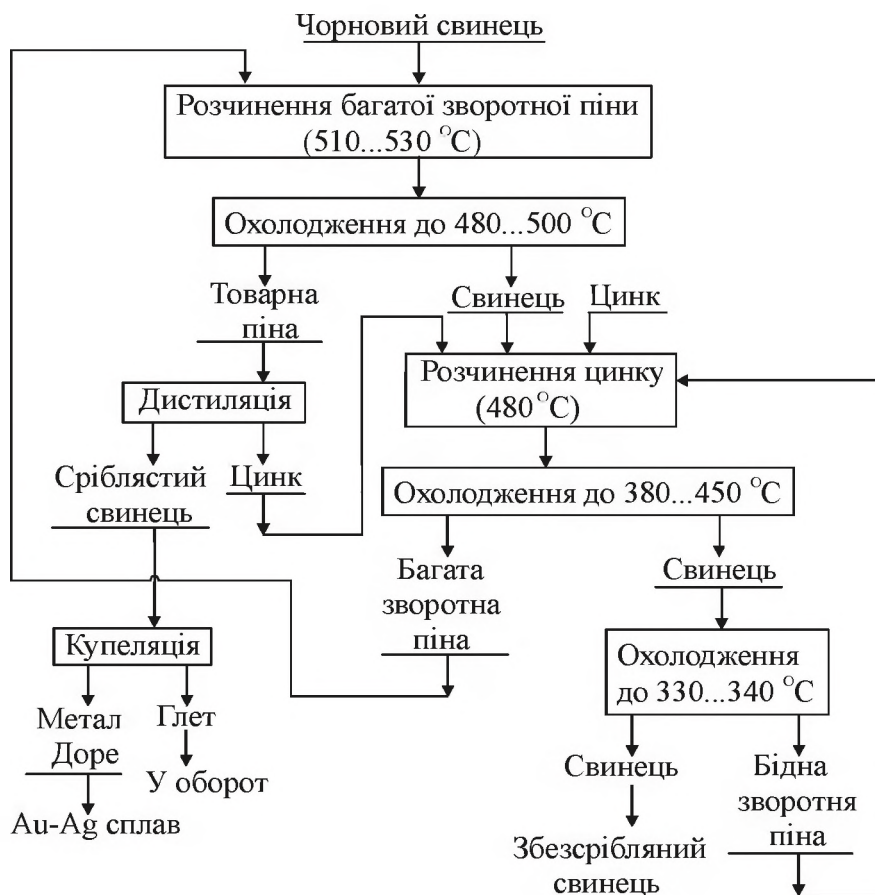


Рисунок 1.49 – Принципова технологічна схема знесріблення свинцю ЦИНКОМ

Після видалення товарної піни при 460...480 °С в котел вводять металевий цинк і бідну оборотну піну для витягання залишків срібла. Для прискорення розчинення цинку свинець перемішують і при повільному охолодженні ванни знімають оборотну піну шумівкою, що підвішена до крану.

Для прискорення охолодження (особливо при використанні великих рафінувальних котлів ємністю 260...350 т) застосовують різні прийоми: завантажують найбіднішу оборотну піну від попередньої операції, відливають з котла свинець і завантажують блоки охолодженого свинцю, поливають дзеркало ванни водою.

Залежно від температури при зніманні оборотної піни її піділяють на дві групи: перша - багата оборотна піна, що знята в інтервалі температур 380...450 °С і друга - бідна піна, що знята при 340...330 °С. Багаті і бідні обороти складують окремо. Процес рафінування закінчують охолодженням свинцю до 330...340 °С. У свинці, який отримано після рафінування, залишається 3...10 г/т срібла і сліди золота.

Весь цикл проводять в одному котлі. Тривалість процесу у казанах ємністю 260...350 т складає 18...20 год. Протягом всього періоду охолодження стінки котла очищають від кристалів, що осіли на них і містять срібло. Від ретельності зачистки стінок котла від осаду і поверхні ванни від піни багато в чому залежать результати видалення срібла. Витрата цинку залежить від початкового вмісту срібла, ступеня очищення свинцю і способу здійснення процесу. При вмісті срібла 1...2 кг/т витрата цинку складає 8...15 кг/т. Після знесріблення в свинці міститься 0,6...0,7 % цинку, що складає 40...60 % від введеної кількості. Решта цинку переходить в товарну піну.

До недоліків знесріблення свинцю цинком в циклічному режимі слід віднести трудомісткість операції, велику тривалість і завантаження устаткування, застосування ручної праці. Ці недоліки значною мірою усуваються в безперервному процесі знесріблення свинцю цинком.

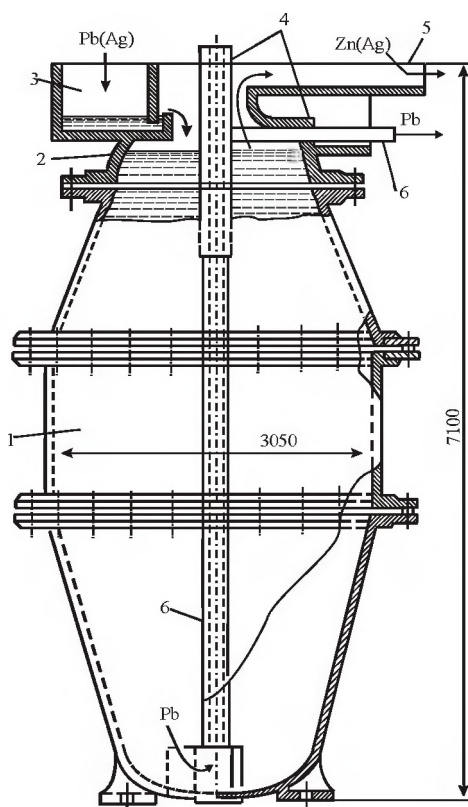
Процес безперервного рафінування здійснюють у високому котлі (5...7 м). Котел наповнюють знесрібленим свинцем. У верх-

ній частині котла створюють шар розплавленого цинку. Чорновий свинець подають у верхню частину, де він при $600...650\text{ }^{\circ}\text{C}$ насичується цинком і поволі спадає вниз. Поблизу дна розташовано сифон, через який відводять знесріблений свинець.

При русі розплаву вниз температура його знижується і відповідно знижується межа насичення його цинком і сріблом. Зі свинцевого шару безперервно виділяються і ліквують в цинковий шар кристали інтерметалідних сполук срібла і золота з цинком.

Охолодження котла проводять так, щоб температура свинцю на дні була близька до точки твердіння ($\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$). Це забезпечує високий ступінь очищення свинцю від благородних металів.

Спосіб безперервного знесріблення свинцю був розроблений Гінцветметом (Росія) і Шимкентським свинцевим заводом (Казахстан). Були випробувані ряд конструкцій котлів і топків. Найбільш надійною в роботі виявилася конструкція установки, показаної на рис. 1.50.



1- котел; 2 - гільза чавунна змінна; 3 - кишеня для заливки свинцю; 4 - патрубки чавунні для сифону; 5 - жолоб для вивантаження сплаву; 6 - сифон для випуску свинцю

Рисунок 1.50 – Установа для безперервного знесріблення свинцю цинком

Котел виготовлено зі сталі завтовшки 30 мм, він має циліндрову форму з переходом в конічну у верхній і нижній частині. Верхню його частину, що контактує з розплавленим цинком, виконано у вигляді змінної чавунної гільзи, що має кишеню з гідрозатвіром для заливки свинцю і патрубки, що захищають від роз'їдання цинком вставлений в них сифон для випуску свинцю.

Свинець заливають в котел через кишеню гільзи, а виводять через сифон у дні. Цинк завантажують в твердому вигляді разом зі свинцем. На поверхні свинцю утворюється шар розплавленого цинку (до 1 м). При досягненні в шарі цинку концентрації срібла 15...20 % піднімають в котлі рівень свинцю і витісняють частково або повністю сплав цинку зі сріблом через верхній отвір гільзи в жолоб для вивантаження сплаву.

Безперервний процес має наступні переваги в порівнянні з періодичним:

- висока продуктивність, обумовлена усуненням витрат часу на допоміжні операції (розігрів і охолодження свинцевої ванни, введення цинку, знімання піни і т. п.);

- глибше очищення свинцю від благородних металів (знесріблений свинець містить 0,7...1,5 г/т Ag);

- значно вища якість товарної піни - вміст срібла в ній зростає в 2...3 рази, вихід піни скорочується в 2...3 рази, втрати свинцю з піною зменшуються в 7...10 разів;

- скорочуються витрати на подальшу переробку піни, підвищується витягування цінних металів;

- відпадає необхідність в хімічному аналізі численних продуктів.

1.5.6 Очищення свинцю від цинку

Після zugesilberung в свинці залишається 0,6...0,7 % Zn. Для отримання якісного свинцю цинк необхідно видалити. Очищення свинцю від цинку можна здійснити різними способами: окислювальним, хлорним, лужним і вакуумним.

1.5.6.1 Окислювальне рафінування

Цей спосіб рафінування засновано на більшій спорідненості кисню до цинку, чим до свинцю, і на низькій розчинності сполук окисленого цинку в рідкому свинці.

Рафінування здійснюють шляхом продування через свинець

повітря, водяної пари або кисню. Окислення повітрям ведуть при 800...900 °С у відбивних печах (рідко в котлах).

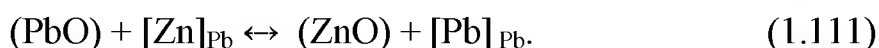
Основна реакція процесу:



В кінці операції можливе окислення свинцю:

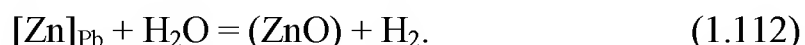


Залишковий вміст цинку в свинці визначається ступенем наближення до рівноваги реакції:



В процесі окислення на поверхні свинцю утворюються порошкоподібні шлаки, що містять цинк і які періодично видаляють.

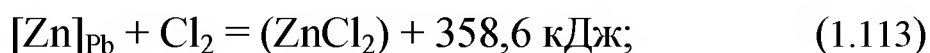
У вдосконаленому варіанті процесу замість повітря для окислення цинку застосовують кисень. Це інтенсифікує процес і збільшує ступінь очищення свинцю від цинку. Іноді окислення цинку ведуть водяною парою в рафінувальних котлах. Пару подають під тиском по трубах, що опущені на дно котла. За рахунок інтенсивного перемішування свинцю в казані парою цинк окислюється швидше, ніж повітрям у відбивній печі. При окисленні парою протікає реакція:

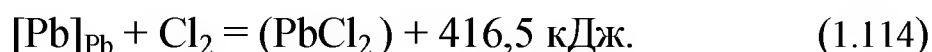


Окислювальним рафінуванням можна знизити вміст цинку в свинці до 0,0004 %. Проте, окислювальне рафінування має істотні недоліки: тривалість процесу до 24 годин; значні втрати свинцю з газами, що відходять, і з знімання-мі; шкідливі і важкі умови праці. В даний час окислювальне рафінування для очищення свинцю від цинку майже не застосовують.

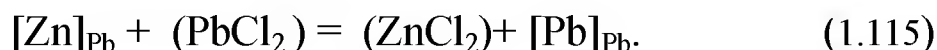
1.5.6.2 Хлорне рафінування

Рафінування свинцю від цинку пропусканням газоподібного хлору через розплавлений свинець засновано на здатності металів утворювати з хлором легкоплавкі і летючі хлориди:





Переважно утворюється хлорид цинку, оскільки при температурі процесу (390 °С) термодинамічна можливість утворення хлориду цинку ($\Delta G_{\text{ZnCl}_2} = -320,7 \text{ кДж/моль}$) значно більше можливості утворення хлориду свинцю ($\Delta G_{\text{PbCl}_2} = -257,5 \text{ кДж/моль}$). Тому, поки в свинці є цинк, хлорид свинцю хлорує цинк:



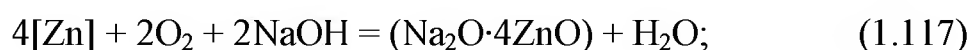
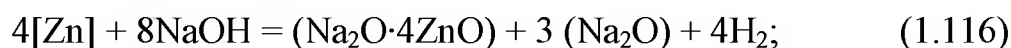
Одночасно з цинком хлоруються також миш'як, сурма і олово, якщо вони містяться в свинці. Хлорування свинцю проводять при 380...400 °С в реакційному апараті, встановленому на рафінувальному котлі, що наповнений свинцем. Апарат наповнюють газоподібним хлором, через який прокачують розплавлений свинець з котла, розбризкуючи на дрібні струмені. Свинець разом з хлоридами, що утворилися, повертається в котел, де відбувається відстоювання. Хлориди спливають на поверхню ванни. Хлоридні знімання переробляють на товарний хлористий цинк. Тривалість хлорного рафінування для котла ємкістю 200 т складає 4...7 годин. Іноді хлорування проводять не газоподібним хлором, а хлоридом свинцю.

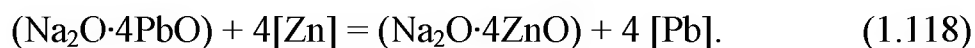
Вміст цинку в свинці після хлорного рафінування знижується до 0,02...0,06 %. Для глибшого очищення свинцю від цинку застосовують лужне рафінування.

Недоліки хлорного способу рафінування свинцю: токсичність хлору і хлоридів; інтенсивна корозія апаратури; складність технології отримання товарного хлористого цинку за відсутності надійних ринків збуту. Застосування даного способу обмежене.

1.5.6.3 Лужне рафінування

Очищення свинцю від цинку проводять таким же чином, як і лужне рафінування від миш'яку, сурми і олова. Відмінність полягає тільки в тому, що вводити в розплав селітру не потрібно, оскільки цинк активно окислюється як киснем повітря, так і їдким натром:





Цинкат натрію нерозчинний в свинці і практично не розчиняється в розплавленій суміші їдкою натру з куховарською сіллю. Плав виходить гетерогенний. Для забезпечення рухливості плаву (гранично допустима в'язкість плаву 2,5...2,7 Па·с) вміст цинку в нім не повинен перевищувати 20 % (29 % $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{ZnO}$).

Лужне рафінування ведуть до залишкового вмісту цинку близько 0,002 %. Для котла ємністю 140 т операцію закінчують за 5 годин. Лужний плав містить близько 20 % Zn, 4...5 % металевого свинцю і не більше 0,2 % окисленого свинцю. Плав обробляють оборотними водними розчинами. Пульпу фільтрують. Фільтрат, що є розчином NaOH і NaCl, упарюють до сухих солей, які направляють на знецинкування. Осад після сушки містить, %: 89...98 ZnO; 0,6...1,8 Sb; 0,4...0,6 Pb.

Більшість свинцевих заводів здійснює лужне рафінування свинцю від цинку з отриманням сипких (твердих) плавів. При цьому витрата їдкою натру майже в 10 разів нижче, ніж при рафінуванні з отриманням рідких плавів.

Заводи СНД для очищення свинцю від цинку застосовують або вакуумне рафінування, або видаляють цинк зі свинцю після видалення вісмуту лужним рафінуванням спільно з кальцієм, магнієм і сурмою з отриманням твердих плавів.

1.5.6.4 Теоретичні основи вакуумного рафінування свинцю

Вакуумне знецинкування свинцю засновано на різній пружності пари свинцю і цинку. Оскільки на вакуумне рафінування поступає свинець з порівняно невисоким вмістом цинку (0,6...0,7 %), то поведінка металів достатньо добре описується рівняннями для двокомпонентної ідеальної системи.

Парціальний тиск насиченої пари (пружність пари) металів над розплавом свинцю, що містить цинк, залежить від складу розплаву:

$$p_{\text{Zn}} = p_{\text{Zn}}^0 \cdot x_{\text{Zn}}, \quad (1.119)$$

$$p_{\text{Pb}} = (1 - x_{\text{Zn}}) p_{\text{Pb}}^0, \quad (1.120)$$

де p_{Zn} і p_{Pb} - парціальний тиск насиченої пари цинку і свинцю над розплавом, Па;

p_{Zn}^0 і p_{Pb}^0 - пружність пари цинку над чистим цинком і пари свинцю над чистим свинцем при тій же температурі, Па;

x_{Zn} - концентрація цинку в розплаві, молярні доли.

Якщо газову фазу швидко сконденсувати, то склад конденсату залежатиме від співвідношення парціального тиску цинку і свинцю:

$$[(m_{Zn})_k : (m_{Pb})_k] = [(p_{Zn} M_{Zn}) : (p_{Pb} M_{Pb})], \quad (1.121)$$

де $(m_{Zn})_k$ і $(m_{Pb})_k$ — маса цинку і свинцю в конденсаті, г;

M_{Zn} і M_{Pb} — молекулярна маса цинку і свинцю, г / моль.

Сумісне вирішення рівнянь (1.119)-(1.121) дозволяє пов'язати склад конденсату із залишковим вмістом цинку в свинці, що рафінується:

$$\frac{(m_{Zn})_k}{(m_{Pb})_k} = \frac{p_{Zn}^0}{p_{Pb}^0} \cdot \frac{M_{Zn}}{M_{Pb}} \cdot \frac{x_{Zn}}{1 - x_{Zn}}. \quad (1.122)$$

Враховуючи, що $x_{Zn} \ll 1$ і $(1 - x_{Zn}) \approx 1$, отримаємо:

$$C_{Zn} = \frac{(m_{Zn})_k}{(m_{Pb})_k} \cdot \frac{p_{Pb}^0}{p_{Zn}^0 \cdot 100}, \quad (1.123)$$

де C_{Zn} - залишковий вміст цинку (масова частка, %).

Рівняння (1.123) зв'язує рівноважну концентрацію цинку в свинці, що рафінується, зі складом конденсату, відповідним цій концентрації. Наприклад, якщо необхідно отримати конденсат, що містить не більше 9...10 % Pb ($m_{Zn} : m_{Pb} = 10$), то відповідно до рівняння (1.123) при температурі 600 °С знецинкування можна провести до залишкового вмісту цинку в свинці не нижче 0,016 %. Глибше знецинкування приведе до погіршення якості конденсату.

Залишковий вміст цинку в свинці залежить від температури рафінування, оскільки відношення p_{Pb}^0 / p_{Zn}^0 , що входить в рівняння (1.123), з підвищенням температури збільшується. Результати теоретичного розрахунку залишкового вмісту в свинці цинку від температури приведені на рис. 1.51. Розрахунок показує, що чим нижче температура рафінування, тим глибше пройде знецинкування. Проте при низьких температурах швидкість випаровування цинку зни-

жується.

Щоб швидкість випаровування залишилася достатньою для виробничого процесу, систему вакуумують. Особливість випаровування речовини у вакуумі - відсутність віднесення дрібних крапель рідини разом з паром, що спостерігається при атмосферному тиску. При достатньо великому зовнішньому тиску (атмосферному) усередині рідини (розплаву) утворюються бульбашки пари рідини, які, піднімаючись на поверхню рідини, лопаються і служать джерелом бризок, що відносяться газовою фазою.

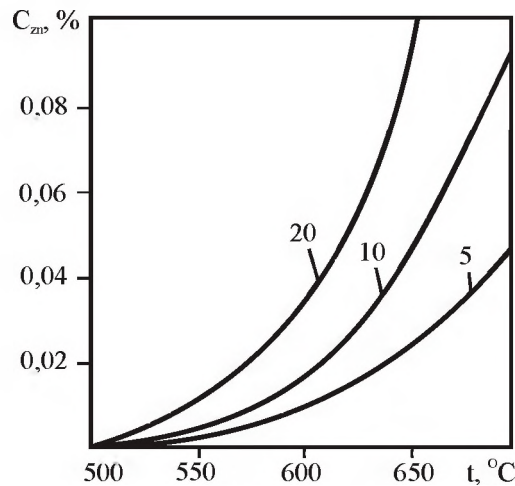


Рисунок 1.51 – Залежність залишкової концентрації цинку від температури і складу конденсату. Числа у кривих – значення співвідношення $(m_{Zn})_k : (m_{Pb})_k$

Бульбашка пари може утворитися в рідині, якщо тиск пари усередині нього не менший, ніж тиск газової атмосфери над поверхнею рідини і гідростатичного тиску стовпа рідини над бульбашкою в розплаві. Умови утворення бульбашки

$$p_{Me} \geq p_r + p_{ж}, \quad (1.124)$$

де p_{Me} - парціальний тиск насиченої пари металу;

p_r - тиск газової фази;

$p_{ж}$ - тиск стовпа рідини на бульбашку.

При випаровуванні у вакуумі p_r дуже мале (~ 7 Па). Це дозволяє настільки понизити p_{Me} , що глибина утворення бульбашки зменшиться до величини

$$h = p_{Me} / (p_{жg}), \quad (1.125)$$

де h - висота стовпа рідини над бульбашкою, м;

p_{Me} - тиск пари випаровуваного металу, Па;
 $\rho_{ж}$ - щільність рідини (розплаву), кг/м^3 ;
 g - гравітаційне прискорення ($9,81 \text{ м/сек}^2$).

В умовах вакуумного рафінування свинцевої ванни, коли p_{Zn} не перевищує 50 Па, бульбашка пари цинку може утворитися в свинці не глибше 0,5 мм від поверхні. Тому у вакуумі випаровується цинк тільки з поверхні свинцевої ванни. Це забезпечує високу чистоту конденсату, але ускладнює дифузію цинку з розплаву до поверхні випаровування. Механізм вакуумного знецинкування свинцю складається з наступних послідовних стадій:

- доставка розчиненого цинку з глибини розплаву до поверхні ванни перемішуванням (конвекцією);
- дифузія цинку через збіднений поверхневий шар до поверхні розплаву;
- випаровування цинку з поверхні розплаву;
- відведення цинку, що випарувався, в конденсатор;
- конденсація.

Найбільш повільні стадії, що впливають на швидкість процесу в цілому, - друга, третя і четверта.

Перемішування розплаву грає важливу роль при рафінуванні. Воно вирівнює концентрацію і температуру розплаву, прискорює доставку цинку з глибинних шарів розплаву до поверхні, попереджає охолодження поверхні ванни в результаті випаровування і випромінювання.

Швидкість випаровування цинку з поверхні розплаву визначається в основному температурою процесу і тиском пари цинку:

$$V = \frac{0,5431k \cdot P \cdot S}{\sqrt{T}}, \quad (1.126)$$

де V - швидкість випаровування цинку, моль/сек;
 S - робоча поверхня розплаву, м^2 ;
 T - температура процесу, К;
 P - пружність пари цинку, визначується рівнянням (1.119), Па;
0,5413 - коефіцієнт, об'єднуючий постійні в даному випадку величини;
 k - коефіцієнт, що враховує вплив конструктивних особливостей апарату на швидкість випаровування, який потрібно визначити експериментально на установці, що діє (завжди менше одиниці).

Як впливає з рівняння (1.126), швидкість випаровування цинку залежить від величини і стану поверхні розплаву. Наявність на поверхні свинцевої ванни сторонніх плівок (шлаку, плаву, дросів,

скориночок і так далі) знижує швидкість рафінування.

Температуру розплаву при вакуумному рафінуванні свинцю приймають, виходячи із заданої чистоти знецинкування свинцю і конденсату. Не слід приймати занижену температуру, оскільки це збільшить в'язкість розплаву і зменшить дифузію цинку до поверхні, а також погіршить умови випаровування цинку.

Швидкість випаровування цинку зростає з підвищенням температури, хоча в рівнянні (1.126) температура знаходиться в знаменнику. Це пояснюється тим, що з підвищенням температури різко зростає пружність пари цинку (табл. 1.9), і чисельник в рівнянні (1.125) збільшується швидше, ніж знаменник.

При великих розмірах вакуумної установки відбувається значна конденсація в об'ємі апарату, що призводить до зниження сумарної швидкості дистиляції. Відстань від поверхні випаровування до поверхні конденсації повинна бути мінімальною. Це зменшить число зіткнень молекул в газовій фазі і приведе до збільшення швидкості їх руху до конденсатору.

Конструкція випарної і конденсаційної частини вакуумної установки робить великий вплив на показники дистиляції. Будь-які звуження, подовження, місцеві опори приводять до зменшення швидкості рафінування.

Таблиця 1.9 – Тиск насиченої пари над цинком p_{Zn}^0 і свинцем p_{Pb}^0

| Метал | p^0 , Па, при t , °C | | | | | |
|-----------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 500 | 600 | 620 | 700 | 800 | 900 |
| Цинк | 183 | $1,46 \cdot 10^3$ | $2,4 \cdot 10^3$ | $7,68 \cdot 10^3$ | $3,04 \cdot 10^4$ | $9,65 \cdot 10^4$ |
| Свинець | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | $6,0 \cdot 10^{-2}$ | 0,72 | 6,26 | 37,46 |
| p_{Pb}^0 / p_{Zn}^0 | $8,74 \cdot 10^{-6}$ | $1,64 \cdot 10^{-5}$ | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | $9,38 \cdot 10^{-5}$ | $2,06 \cdot 10^{-4}$ | $3,88 \cdot 10^{-4}$ |

При вакуумному відгоні цинк може конденсуватися і в рідкому, і в твердому стані. Конденсація пари цинку у вигляді твердих кристалів є легшим завданням. Характер твердого осаду, отриманого у вакуумі, залежить від залишкового тиску, температури і інтенсивності дистиляції. При залишковому тиску 4...7 Па конденсатом є щільний осад, а при тиску <4 Па конденсат має форму дендритів. Отриманню щільних осадів сприяє збільшення температури конденсації і підвищення інтенсивності випаровування.

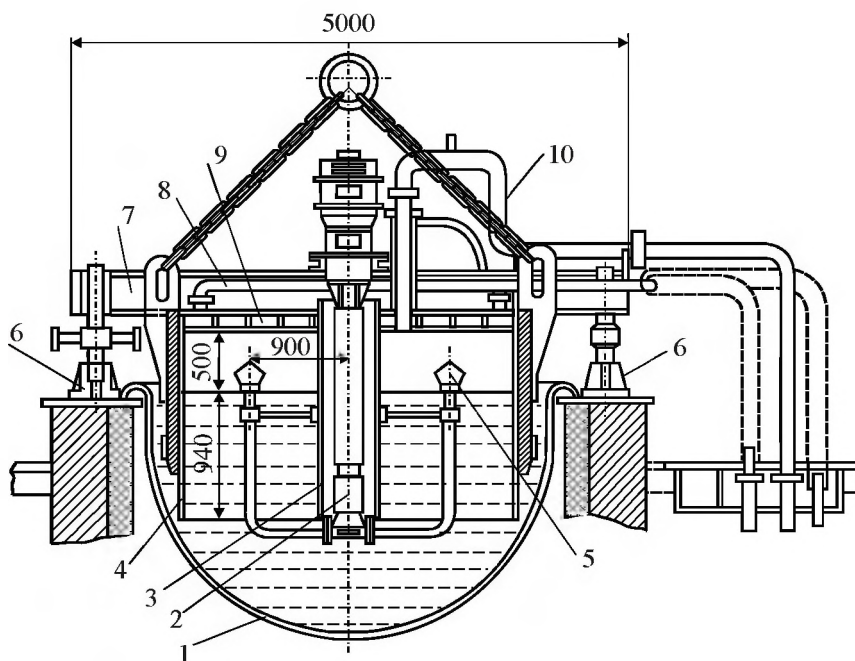
1.5.6.5 Практика вакуумного рафінування свинцю

Спосіб вакуумного знецинкування вперше було застосовано на заводі «Геркуленіум» (США). У зв'язку з можливістю швидкої регенерації цинку і хорошими умовами праці спосіб швидко завоював визнання і зараз застосовується на більшості свинцевих заводів.

Вакуумне знецинкування проводять при $600...620\text{ }^{\circ}\text{C}$ і залишковому тиску $4...7\text{ Па}$. Апарат для вакуумного рафінування (рис. 1.52) є циліндром діаметром $3,0\text{ м}$, що виготовлений зі сталі завтовшки $20...30\text{ мм}$. Верхня частина циліндра кесонована і служить конденсатором відігнутого цинку. По центру циліндра встановлена труба, в якій поміщено насос, що забезпечує циркуляцію свинцю із швидкістю 10 т/хв .

Апарат кріпиться до двох балок. Для установки апарату на рафінувальному котлі застосовують домкрати і мостовий кран.

Котел заповнюють свинцем. Після досягнення температури свинцевої ванни $600...620\text{ }^{\circ}\text{C}$ з поверхні свинцю видаляють оксиди і встановлюють апарат. Повітря з-під циліндра відкачують вакуумним насосом.



1 - котел; 2 - насос відцентровий; 3 - труба захисна; 4 - циліндр; 5 - розбризкувач; 6 – опори регульовані; 7 - балки; 8 - труби для води; 9 - конденсатор; 10 - патрубок вакуумний

Рисунок 1.52 – Апарат для періодичного вакуумного рафінування свинцю від цинку

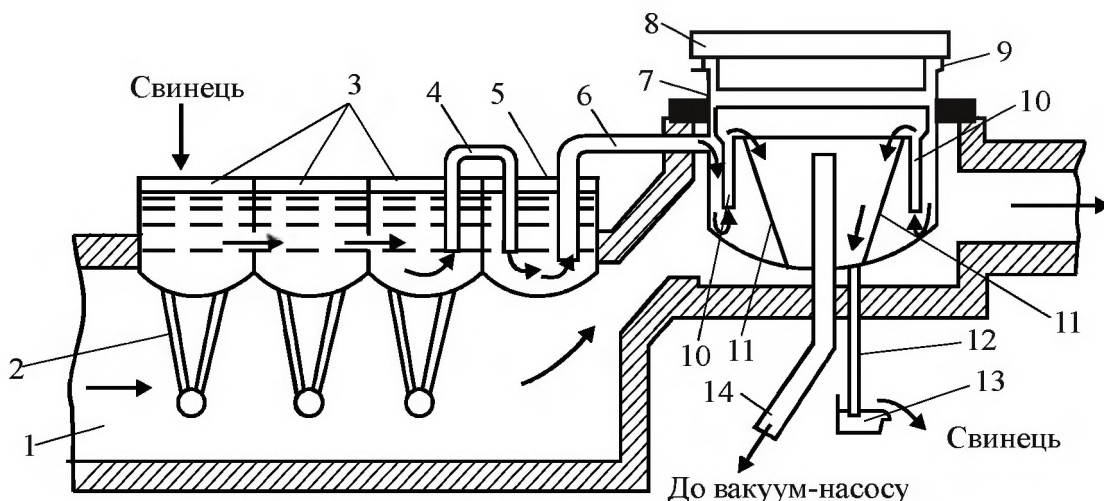
Ущільнення між стінками апарату і казаном створюється за рахунок перепаду рівня свинцю. Усередині циліндра свинець піднімається, не доходячи до конденсатора на 300...400 мм.

Свинець нагнітається у вакуумний простір по чотирьох патрубках, що закінчуються розбризкувачами. Цинк випаровується і у вигляді мілкодендритного осаду осідає на холодних стінках конденсатора. Конденсатором є закритий короб з ребрами жорсткості, усередині якого циркулює охолоджуюча вода.

Після закінчення операції апарат знімають з котлаазана, видаляють з конденсатора осад цинку, який повертають на операцію знесріблення. Конденсат містить 80...90 % Zn і 10...20 % Pb. У свинці залишається 0,03...0,05 % Zn. Ступінь відгону його складає 95 %.

Недоліком періодичного вакуумного знецинкування є тривалість операції: для обробки 150 т свинцю необхідно 12...15 годин, зокрема - на нагрів 5...6 годин, на дистиляцію 4...5 годин і на охолодження 3 години.

У зв'язку з цим інтерес має безперервне вакуумне знецинкування. На рис. 1.53 представлено схему промислової установки безперервного вакуумного знецинкування.



1 - камера топкова; 2 - труби для підігріву свинцю; 3- котли для нагріву свинцю; 4- сифон; 5 - котел-живильник; 6 - труба, що подає свинець; 7 - котел вакуумний; 8 - конденсатор; 9 - ущільнення гумове; 10 - труби розподільні; 11- конуси (поверхня випаровування); 12 - труба для виведення знецинкованого свинцю; 13 - затвор гідравлічний; 14 - труба вакуумна

Рисунок 1.53(5.14) – Схема установки безперервного вакуумного знецинкування свинцю

Свинець з котла знесріблення безперервно з температурою 350 °С поступає в приймальне відділення установки для нагріву. Установка є серією котлів з привареними до їх днищ трубками, які розташовані в топці. Пройшовши послідовно три котли, свинець нагрівається до 580...620 °С, за допомогою сифону перетікає в котел-живильник, з якого по барометричній трубці за рахунок різниці тиску поступає у вакуумний котел. У вакуумному котлі свинець заповнює порожнину під конусом і по розподільних трубах витікає на кінцеву випарну поверхню. З півки свинцю на поверхні конуса цинк випаровується і конденсується на водоохолоджуваній кришці вакуумного котла. Кришку-конденсатор замінюють через 16 годин після осадження на ній 2...3 т осаду, що містить 90...95 % Zn і 5...10 % Pb.

Знецинкований свинець (0,03...0,09 % Zn) стікає на дно котла і безперервно відводиться через трубу з гідравлічним затвором.

Розрідження в котлі підтримується вакуумом, труба від вакуумної системи введена всередину котла. Залишковий тиск у вакуум-котлі складає 2,0...2,7 Па. Продуктивність установки рівна 16...37 т/год. свинцю.

1.5.7 Очищення свинцю від вісмуту

При плавці свинцевого агломерату велика частина вісмуту переходить в чорновий свинець. Вміст вісмуту в свинці доходить до 0,4 %. Вісмут - найближчий за хімічними властивостями до свинцю елемент, тому очищення від нього найбільш важке.

Свинець, забруднений вісмутом, знаходить обмежене застосування в промисловості, оскільки вісмут сильно знижує корозійну стійкість свинцю. А оскільки вісмут сам по собі представляє велику цінність, то вже при вмісті його в свинці 0,004 % його витягання є економічно доцільним. Вісмут видаляють зі свинцю або пірометалургійним, або електролітичним способом. Електролітичний спосіб зневісмучення дорогий і токсичний, тому його застосовують головним чином для рафінування свинцю, що містить більше 0,5 % Ві, на невеликих заводах.

1.5.7.1 Теоретичні основи зневісмучення кальцієм і магнієм

На даний час в промисловості найбільш широке застосування знайшов спосіб зневісмучення свинцю за допомогою кальцію і магнію. При цьому способі в свинець вмішують металевий кальцій і магній. Спосіб засновано на тому, що вісмут утворює з кальцієм і магнієм сполуки, що малорозчинні в свинці, володіють високою температурою плавлення і спливають на поверхню свинцевої ванни. Вісмут з кальцієм утворює інтерметалічні сполуки: Bi_2Ca_3 ($t_{\text{пл}} = 1350\text{ }^\circ\text{C}$), BiCa (розкладається при $1075\text{ }^\circ\text{C}$ на Bi_2Ca_3 і сплав) і Bi_3Ca (розкладається при $505\text{ }^\circ\text{C}$ на BiCa і сплав). З магнієм вісмут утворює Bi_2Mg_3 ($t_{\text{пл}} = 823\text{ }^\circ\text{C}$). Кальцій і магній утворюють інтерметалічні сполуки і зі свинцем: Pb_3Ca , PbMg_2 .

При низьких концентраціях вісмуту в свинці, з якими доводиться мати справу при рафінуванні чорного свинцю, в інтервалі температур $350\dots 330\text{ }^\circ\text{C}$ кристалізуються Bi_2Ca_3 , Pb_3Ca і Bi_2Mg_3 .

Вісмутит кальцію Bi_2Ca_3 слабкіше розчиняється, ніж вісмутит магнію Bi_2Mg_2 . Застосування для зневісмучення одного магнію забезпечує зниження вмісту вісмуту в свинці тільки до $0,5\%$, а застосування тільки одного кальцію - до $0,05\%$. Сумісне застосування магнію і кальцію в масовому співвідношенні $2:1$ дозволяє понизити залишковий вміст вісмуту в свинці до $0,01\%$. Це пояснюється утворенням подвійного вісмутида кальцію і магнію Bi_2CaMg_2 , розчинність якого ще менша, ніж Bi_2Ca_3 .

При $350\dots 400\text{ }^\circ\text{C}$ переважно утворюється і виділяється у дроси Bi_2Ca_3 . При зниженні вмісту вісмуту нижче $0,04\%$ і температурі нижче $350\text{ }^\circ\text{C}$ починає виділятися Bi_2CaMg_2 .

Витрату кальцію і магнію на грубе зневісмучення (до $0,02\%$) можна розрахувати за рівняннями:

$$q_{\text{Ca}} = C_{\text{Bi}} + 0,57, \quad (1.127)$$

$$q_{\text{Mg}} = 2C_{\text{Bi}} + 0,7, \quad (1.128)$$

де q_{Ca} і q_{Mg} - витрата Ca і на 1 т свинцю, кг;

C_{Bi} - вміст вісмуту в свинці, що поступає на рафінування %.

Для отримання глибшого зневісмучення в свинець вмішують сурму, яка утворює в Ca, Mg і Bi складну сполуку ймовірного скла-

ду $\text{BiCa}_5\text{Mg}_{10}\text{Sb}_2$, ще менш розчинну в свинці, чим подвійний вісмутит кальцію і магнію, яка забезпечує зниження вмісту вісмуту в свинці до 0,004 %.

Для тонкого зневісмучення під час другої стадії операції завантажують сурму в кількості 0,2...0,4 кг/т свинцю. Витрата сурми залежить від вмісту вісмуту в свинці і може бути розрахована за рівнянням:

$$q_{\text{sb}} = 30C_{\text{Bi}}, \quad (1.129)$$

де q_{sb} - витрата сурми на 1 т свинцю, що рафінується, кг;

C_{Bi} - вміст вісмуту в свинці перед тонким зневісмученням, масова частка, % .

Окрім вісмуту кальцій і магній утворюють сплави з міддю, миш'яком і сріблом. Тому в цілях економії дорогих реагентів (Ca і Mg) і отримання дросів, збагачених вісмутом, операцію зневісмучення проводять після видалення вказаних домішок.

Відомий також спосіб зневісмучення свинцю введенням калію і магнію. Цей спосіб, так само як і спосіб, описаний вище, засновано на переважній взаємодії реагентів з вісмутом з утворенням малорозчинних в свинці сполук. У системі Pb-Bi-K-Mg утворюються сполуки: $\text{Bi}_7\text{Mg}_6\text{K}_9$, $\text{Bi}_5\text{Mg}_{10}\text{K}_9$.

Мінімальну розчинність і найбільше практичне значення має $\text{Bi}_7\text{Mg}_6\text{K}_9$. Низька розчинність в свинці дозволяє при 340...350 °C отримати в одну стадію рафінування більш глибоке зневісмучення, ніж при кальцій-магнієвому методі. Спосіб може бути здійснено періодично і безперервно.

Маючи деякі переваги, спосіб зневісмучення калієм і магнієм пов'язаний із значними витратами дорогих реагентів. Вартість реагентів при зневісмученні свинцю калій-магнієвим способом вище, ніж кальцій-магнієвому, приблизно в два рази. У зв'язку з цим, а також з-за складності апаратури калій-магнієвий спосіб не знайшов застосування.

1.5.7.2 Практика зневісмучення

Очищення свинцю від вісмуту на свинцевих заводах проводять за двома принциповими схемами:

- з оборотом бідних вісмутом дросів;

- з виведенням всіх дросів (багатих і бідних) на самостійну переробку.

Схема зневісмучення з циркуляцією дросів представлена на рис. 1.54. Для очищення від вісмуту свинець після видалення цинку, а на деяких заводах після знесріблення, переводять в котел, що призначений для цієї операції. З поверхні свинцевої ванни знімають оксиди, що утворилися. При температурі ванни 400 °С розчиняють в ній блоки оборотних вісмутувих дросів з попередньої операції. Після розчинення дросів поверхню ванни ретельно очищають від залишків. Знімання, що містять 0,5...1,0 % Ві, повертають в набірні котли для подальшої операції.

При розчиненні оборотних дросів відбувається розкислювання і охолодження свинцю. Це сприяє повному використанню реагентів і зниженню виходу багатих вісмутувих дросів.

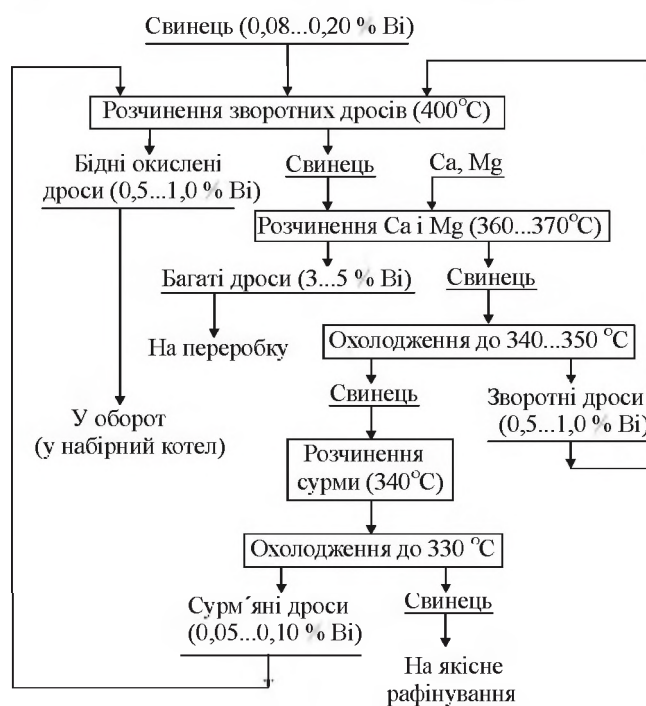
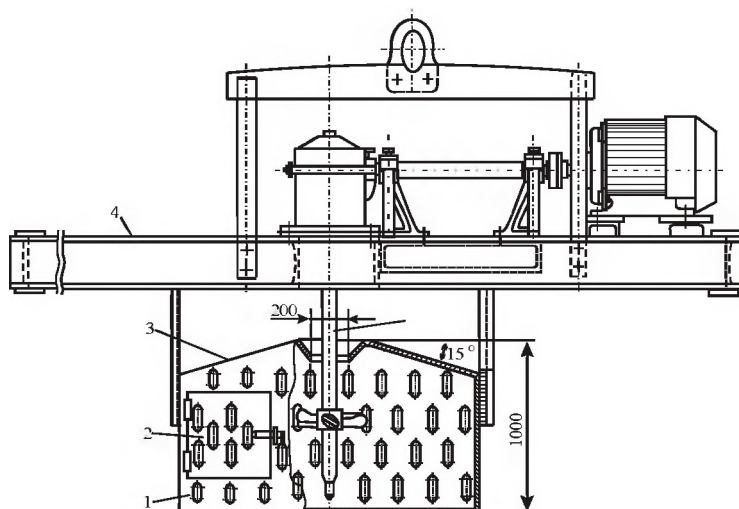


Рисунок 1.54 – Технологічна схема зневісмучення свинцю з циркуляцією дросів

Розчинення кальцію і магнію проводять при 360...370 °С. Металевий кальцій зберігають в оцинкованих бочках по 50...55 кг. Щоб уникнути окислення кальцію бочки розкривають перед самим завантаженням. Кальцій розчиняють в свинці за допомогою спеціального апарату (рис. 1.55), що є підвішеним до рами перфорованим циліндром-корзиною, об'єм якої розрахований на всю кількість необхідного кальцію.

Щоб уникнути попадання шматків кальцію на поверхню ванни і їх згорання в атмосфері повітря кришку циліндра роблять суцільною і конусоподібною.



1 - циліндр-корзина; 2 - вікно для завантаження кальцію і магнію; 3 - кришка циліндра; 4 - рама апарату; 5 - мішалка

Рисунок 1.55 – Апарат для розчинення кальцію і магнію в свинці

Усередині циліндра поміщена мішалка. Після завантаження кальцію в циліндр через вікно апарат мостовим краном встановлюють на котел так, щоб циліндр був повністю під шаром свинцю. Апарат з кальцієм прогрівають 3...5 хв., включають мішалку і перемішують кальцій зі свинцем протягом 15...20 хв. Знімають з котла апарат, закидають на поверхню свинцю магній і перемішують свинець мішалкою 30...40 хв. для розчинення магнію і до розчинення кальцію.

На заводах проводять в такому апараті сумісне розчинення кальцію і магнію. При 360 °С знімають багаті дроси. Вихід багатих дросів рівний 2...3 % від маси свинцю, вміст вісмуту в них складає 3...5 %. Багаті дроси направляють на спеціальну переробку.

Потім котел охолоджують до 340...350 °С і знімають бідні дроси, що містять 0,5...2,0 % Ві. Після знімання бідних дросів в свинці залишається 0,015...0,007 % Ві.

У разі потреби отримання свинцю вищих марок (С0, С1) проводять тонке зневісмучення сурмою. Сурму розчиняють в свинці при температурі не вище 350 °С в кількості 0,2...0,3 кг/т свинцю. Свинцеву ванну перемішують 45...60 хв., відстоюють і знімають

сурьмянисті дроби. Їх вихід складає 3...4 %. Вони йдуть в оборот.

Тривалість операції зневісмучення при отриманні свинцю вищих марок рівна 8...10 год. для котлів ємністю 150 т, і 10...12 год. для котлів ємністю 260 т. Успіх операції зневісмучення залежить від ретельного дотримання температури, витрати реагентів і темпу охолодження свинцевої ванни. Перегрівання і перевитрата реагентів приводить до зайвого окислення свинцю, збільшення виходу дроби і зниженню вмісту в них вісмуту.

До переваг зневісмучення з циркуляцією дроби слід віднести високий ступінь використання реагентів, до недоліків - велику тривалість операції і високі трудові витрати.

За схемою з виводом дроби процес починають з розчинення кальцію і магнію при 370 °С. Вимикають обігрів котла і у міру охолодження ванни до 340 °С знімають дроби. Потім проводять тонке очищення свинцю від вісмуту сурмою. Всі дроби (багаті, бідні, сурьмянисті) переробляють спільно в окремому котлі. Сумарний вихід всіх дроби складає 10...12 % від маси свинцю, в них міститься 1...2 % Ві.

Зневісмучення з виведенням дроби спрощує процес рафінування свинцю, проте необхідність додаткової операції доведення дроби, а також підвищена на 25 % витрата кальцію і магнію значно знижують переваги цього способу.

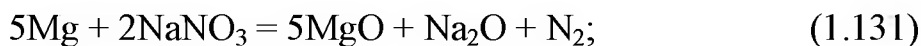
Безперервне зневісмучення може значно поліпшити показники процесу рафінування свинцю. Недолік безперервного процесу - труднощі отримання глибокого очищення свинцю від вісмуту.

1.5.8 Очищення свинцю від кальцію і магнію

Після зневісмучення в свинці залишається 0,03...0,07 % Са і 0,12...0,18 % Mg, а також деяка кількість сурми і цинку. Очищення свинцю від цих домішок-реагентів називається якісним рафінуванням. Для їх видалення проводять остаточне рафінування свинцю продуванням його повітрям (при 750...800 °С), хлоруванням (при 400...500 °С) або лужним способом. Найчастіше застосовують останній спосіб.

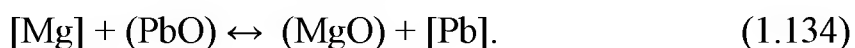
Після закінчення зневісмучення свинець розігрівають до 400...420 °С, завантажують на поверхню його шматки їдкої натру

і включають мішалку. Витрата лугу невелика, розрахована на отримання твердих плавів. При перемішуванні невеликими порціями завантажують селітру. Розчинені в свинці домішки окислюються як безпосередньо селітрою:



так і киснем повітря, і переходять у вигляді оксидів в плав.

Залишковий вміст кальцію і магнію в свинці визначається рівновагою реакцій:

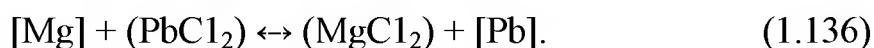
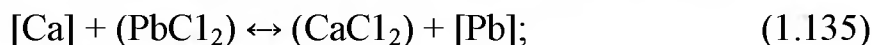


За рахунок екзотермічних реакцій окислення домішок і свинцю температура ванни піднімається до 600...650 °С.

Плави знімають з поверхні свинцю шумівкою, підвішеною до мостового крана. Плави виходять у вигляді сипких твердих зніманих або у вигляді гранул. Вихід плавів 3...5 % від маси свинцю, вміст свинцю в них 45...55 %. У плави переходить від 1,5 до 3,8 % свинцю, що поступив на рафінування. Свинець в плавах знаходиться в основному у вигляді PbO і Pb₃O₄. Закінчення рафінування визначають за зовнішнім виглядом ложкової проби свинцю. При його розливанні поверхня застиглої проби повинна бути дзеркальною з добре бачимими розвиненими кристалами, розташованими у вигляді променів.

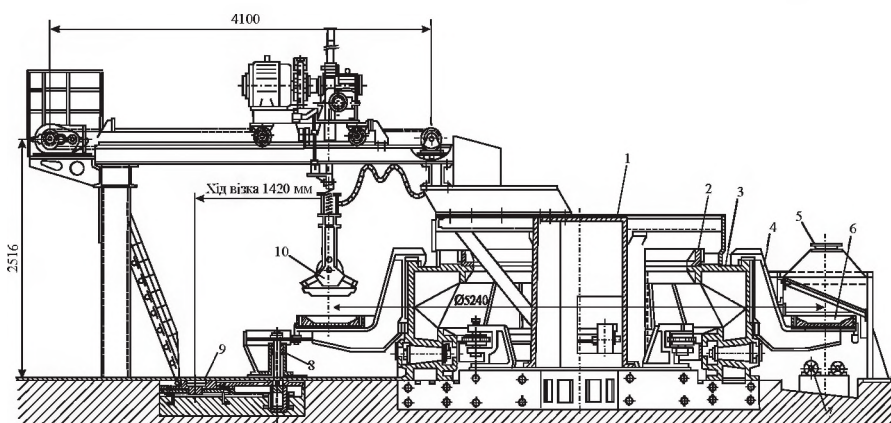
Заводи, що використовують сумісне очищення від кальцію, магнію, сурми і цинку, витрачають 2,5... 3,6 кг лугу і 1,5...2,8 кг селітри на 1 т свинцю. Якщо до видалення вісмуту свинець очищений від цинку, то витрата реагентів знизиться на 50...70 %. Тривалість рафінування ванни 200...250 т рівна 3...4 годинам. Плави якісного рафінування переробляють спільно із загальною шихтою, направляючи їх або на агломерацію, або на шахтну плавку. Самостійна переробка плавів недоцільна. Деякі заводи рафінують свинець

після зневісмучення хлоруванням з подальшим очищенням лужним методом. Хлорування здійснюють хлористим свинцем:



Хлоридні знімання направляють в оборот. Хлоридний спосіб якісного рафінування не отримав широкого застосування з-за високої токсичності хлору і його сполук.

Остаточно очищений від всіх домішок м'який свинець розливають в чушки масою 30...40 кг на карусельній або стрічковій розливній машині і направляють на склад готової продукції. Найбільше поширення в СНГ набули карусельні машини (рис. 1.56).



1- рама; 2 - вінець зубчатий; 3 - корпус каруселі; 4- кронштейн; 5 - зонт витяжний; 6 – виливниця; 7- спреєрне охолодження виливниць; 8 - механізм повороту столу; 9 - стіл поворотний; 10 - знімач чушок.

Рисунок 1.56 – Машина для розливання свинцю

1.5.9 Електролітичне рафінування чорного свинцю

Електролітичне рафінування свинцю застосовують рідше, ніж вогняне, хоча промислове застосування електролізу свинцю відоме з 1903 р. (завод «Трейл», Канада). Електролізом рафінують близько 20 % вироблюваного в світі свинцю. На даний час частка свинцю, що рафінується електролітичним способом, зростає. Особливо широко використовують електролітичне рафінування заводи Японії, Італії і Канади. Впровадження електролітичного рафінування свинцю стимулює можливість отримання свинцю високої чистоти в одну-дві стадії. Проте мала інтенсивність процесу і складна схема переробки електролітного шламу стримують широке розповсюдження

цього способу рафінування на свинцевих заводах.

Процес електролітичного рафінування полягає в розчиненні анода, відлитого з чорнового металу, і осадженні свинцю у вигляді чистого марочного металу на катоді. Домішки чорнового свинцю залишаються у вигляді шламу на аноді або переходять в електроліт, не осідаючи на катоді.

Поведінка домішок при електролізі багато в чому залежить від положення їх у ряді напруги. При розчиненні анода разом зі свинцем переходять в електроліт більш електронегативні, ніж свинець ($E^0 = -0,126$ В), елементи:

| | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| Елемент-домішка | Zn | Fe | Ni | Sn |
| E^0 | -0,763 | -0,440 | -0,250 | -0,136 |

Ці елементи не відновлюються на катоді і накопичуються в електроліті. Найбільшу небезпеку з погляду сумісного відновлення на катоді представляє олово, електродний потенціал якого настільки близький до потенціалу свинцевого електроду, що невелика поляризація катоду, необхідна для забезпечення швидкості процесу, перекриває різницю в електродних потенціалах і забезпечує олову сумісний розряд зі свинцем. Тому олово перед електролізом повинне бути видалене зі свинцю вогняним рафінуванням.

Елементи, більш електропозитивні, ніж свинець, не розчиняються в електроліті і залишаються на аноді, утворюючи шлам:

| | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|-------|-------|-------|------|
| Елемент-домішка | Sb | As | Bi | Cu | Ag | Au |
| E^0 | +0,152 | +0,247 | +0,32 | +0,34 | +0,80 | +1,5 |

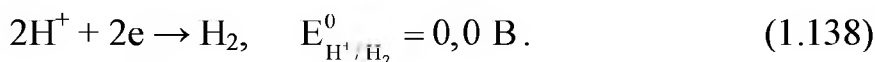
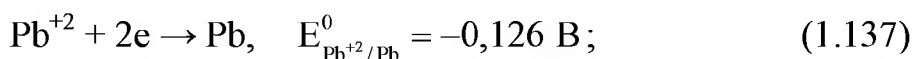
Але якщо дані елементи потраплять в електроліт, то виділяться на катоді в першу чергу і забруднять свинець. Тому найважливіше завдання електролітичного рафінування - не допустити розчинення цих елементів, забезпечити їх повний перехід в шлам.

З електропозитивних домішок найбільших труднощів завдає мідь. Вона пасивує анод, обумовлюючи необхідність збільшення анодної поляризації для підтримки швидкості процесу на прийнятному рівні. В результаті з'являється можливість розчинення в електроліті сурми, миш'яку і інших домішок. У зв'язку з цим мідь, як і олово, повинні бути видалені зі свинцю до електролізу. Для електролізу чорнового свинцю були запропоновані ряд електролітів: во-

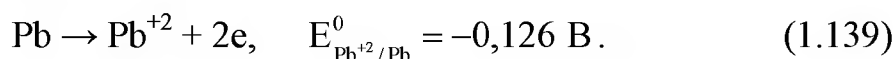
дний розчин кремнефтористого свинцю PbSiF_6 і кремне-фтористоводневої кислоти H_2SiF_6 , розчин борофтористого свинцю $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ і борофтористоводневої кислоти HBF_4 , фенолсульфонової, перхлоратний і сульфаміновий розчини.

Кремнефтористоводневий електроліт в даний час широко використовується в промисловості для електролітичного рафінування свинцю. Інші електроліти значно дорожче і їх застосовують в деяких випадках для очищення невеликих кількостей свинцю.

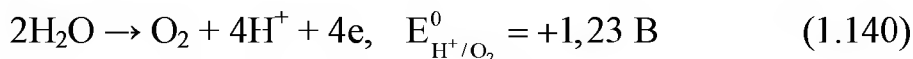
Кремнефтористим електролітом є водний розчин H_2SiF_6 і PbSiF_6 . Він володіє достатньо хорошою електропровідністю. У чистому електроліті на катоді відбувається відновлення іонів свинцю і водню:



Переважно відбувається відновлення свинцю. Це пояснюється тим, що для виділення свинцю на катоді з необхідною швидкістю достатньо незначної поляризації ($<0,1 \text{ В}$), тоді як перенапруження іонів водню при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ і катодній щільності струму 100 А/м^2 складає $1,09 \text{ В}$. На аноді відбувається розчинення свинцю:



Окислення води з виділенням на аноді кисню мало вірогідно, оскільки електродний потенціал процесу



значно перевищує поляризацію аноду ($0,2 \text{ В}$) і потенціал електропозитивних домішок (Sb , As , Bi , Cu , Ag).

При невеликій поляризації аноду, що забезпечує необхідну швидкість розчинення свинцю, електропозитивні домішки залишаються на поверхні аноду, утворюючи губчастий осад (шлам). У міру розчинення аноду товщина осаду збільшується.

Товщина і структура осаду на аноді робить істотний вплив на показники електролітичного рафінування. Збільшення товщини

осаду утрудняє дифузію іонів свинцю в розчин, обумовлюючи зростання концентраційної анодної поляризації. При цьому створюються умови для переходу в електроліт електропозитивних домішок (Sb, As, Bi і ін.).

Для забезпечення чистоти катодного свинцю і зниження анодної поляризації необхідно понизити анодну щільність струму (швидкість розчинення свинцю) і зменшити товщину осаду. Останнє досягається скороченням часу перебування аноду у ванні під струмом. Як вже мовилося вище, перш, ніж направити свинець на електролітичне рафінування, його піддають очищенню від міді.

Деякі заводи (головним чином, заводи Японії) перед електролізом проводять лужне рафінування навіть за відсутності олова з метою очищення початкового свинцю від сурми і миш'яку, що дозволяє отримати чистіший катодний метал і спростити технологію переробки шламу.

Електроліз свинцю ведуть в залізобетонних ваннах, ізольованих зсередини кислототривкою футеровкою, найчастіше хлорвініловими листами. Розміри ванн: довжина 2,7...4,0 м; ширина 1,0 м; глибина 1,05...1,50 м. У кожній ванні встановлюють від 24 до 40 анодів і від 25 до 41 катодів. Відстань між центрами анодів складає 100...110 мм. Ванни включають послідовно, аноди і катоди - паралельно.

Свинець, що піддається рафінуванню, розплавляють в котлі і на машині карусельного типу відливають аноди у вигляді пластин з заплечиками, якими вони спираються на борти ванни. Товщина анодів (20...40 мм) залежить від кількості домішок, що містяться в свинці: чим більше домішок, тим тонше роблять анод.

Катодні листи на даний час відливають за допомогою охолодженого водою барабану, що обертається, і котрий занурене на невелику глибину в розплавлений свинець. Барабан обертається навколо горизонтальної осі із швидкістю 10 хв.^{-1} . Тонкий шар металу, що кристалізується на поверхні барабану, знімають у вигляді безперервної стрічки. Ширину листа визначає ширина барабану, а товщину – глибина його занурення в свинцеву ванну і температура свинцю. Катодні матричні листи зазвичай виконують завтовшки 0,8...1,0 мм. Щоб уникнути утворення дендритних відкладень на

краях катодів їх роблять більше анодів за шириною і довжиною на 10...12 мм.

Електроліт готують на місці таким чином. Спочатку з плавикового шпату і міцної сірчаної кислоти отримують плавикову кислоту за реакцією



Операцію проводять при 300 °С. Пари HF, що виділяються, зв'язують водою в конденсаторах. Потім дрібну фракцію кварцового піску обробляють розчином HF:



Отриманий водний розчин кремнефтористоводневої кислоти містить 33 % H_2SiF_6 . Насичення його свинцем проводять на холоді шляхом розчинення в H_2SiF_6 глету.

Отвір для подачі електроліту у ванну розташований на 50...100 мм нижче за його рівень. Виведення електроліту здійснюють за допомогою сифону на висоті 200 мм від дна з протилежного боку. Для перемішування електроліту з метою усереднювання його складу циркуляцію електроліту ведуть через каскад ванн із швидкістю 10...30 л/хв.

У сучасній практиці застосовують електроліт, що містить 65...90 г/л свинцю у вигляді PbSiF_6 і 70...95 г/л вільної H_2SiF_6 . Температура електроліту підтримується автоматично в діапазоні 35...50 °С за рахунок Джоулевого тепла і теплоти екзотермічних реакцій на електродах. Для отримання щільних і рівних катодних осадів в електроліт додають клей і гулак (продукт сульфїтцелюлозного виробництва). Витрата клею складає 0,2...0,4 і гулака - 0,4...0,8 кг/т свинцю. Електроліз ведуть при анодній щільності струму 140... 220 А/м². Первинна напруга на ванні рівна 0,3...0,4 В, потім за рахунок поляризації аноду воно піднімається до 0,5...0,6 В.

Свинець з часом накопичується в електроліті. Надлишок його видаляють в спеціальних ваннах з графітовими анодами при напрузі на ванні 2,7 В. При цьому відбувається розкладання кремнефтористого свинцю з виділенням свинцю на катоді і кисню на аноді. Через 3...6 діб свинцеві аноди витягують з ванни, очищають від

шламу і повторно повертають на електроліз. Вони служать ще 3...6 діб до розчинення 70...80 % від первинної маси. Шлам утримується на аноді протягом всього періоду електролітичного розчинення його. Раніше здирання шламу проводили уручну. Зараз ця операція механізована. Аноди, призначені для очищення від шламу, завішують у ванни, де між анодами проходять гумові трубки, в які подають стисле повітря. Аноди краном протягають між трубками, і практично весь шлам (97...98 %) знімається. Залишки шламу змивають з анода щітками, що обертаються, в заповнені водою ванни.

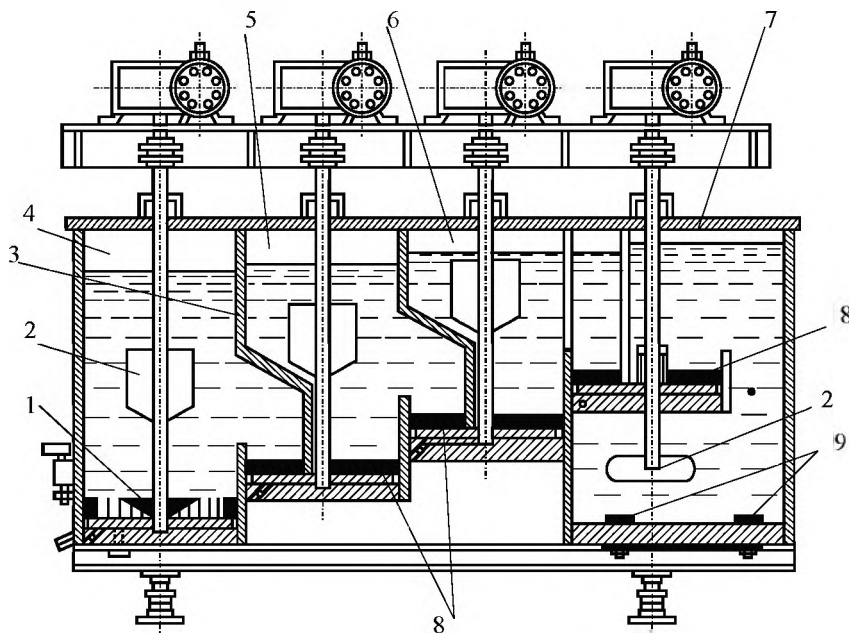
Катоди, що витягують з ванни, промивають водою і направляють в котли для переплавлення і додаткового рафінування від сурми і миш'яку. Катоди плавлять при 450 °С під шаром їдкового натру з механічним перемішуванням. Витрата NaOH складає 0,7...0,8 кг/т свинцю. З поверхні свинцю знімають порошкоподібні оксиди, а свинець направляють на розливання. При електролізі чорного свинцю вихід по струму рівний 90...97 %. Витрата електроенергії складає в середньому 140 кВт·год. на 1 т катодного свинцю. Рафінування методом електролізу забезпечує отримання рафінованого свинцю чистотою 99,995...99,997 %.

1.5.10 Виробництво свинцю високої чистоти

Для електронної промисловості і інших нових галузей техніки потрібний свинець високої чистоти. Промисловістю освоєні методи очищення свинцю до чистоти 99,99895; 99,9996 і 99,9999% (марки С00, С000 і С0000 за ГОСТ 3778-98). При отриманні свинцю високої чистоти застосовують комбіновані способи очищення: хімічне очищення свинцю і свинцевих солей, відновлення з солей, багатократний електроліз, зонну плавку, вакуумну дистиляцію та ін. Свинець марки С00 отримують пірометалургійним рафінуванням із застосуванням описаних вище процесів при багатократному повторенні їх з надмірною витратою реагентів. Початковим матеріалом служить катодний свинець від рафінування в кремнефтористоводневому електроліті. Рафінування від талію проводять багатократною обробкою свинцю сумішшю солей NaNO_3 , ZnO і NH_4Cl при температурі біля 330 °С. Талій переходить в знімання у вигляді хлориду. Грубе зневісмучення здійснюють двома-трьома присадка-

ми металевого кальцію і магнію при 370...330 °С і співвідношенні Mg:Ca=4:1. Подальше очищення від вісмуту полягає в багатократній обробці ванни свинцево-кальцієвою і свинцеве-сурм'янистою лігатурами у присутності сірки. Сірка сприяє видаленню зі свинцю не тільки вісмуту, але і срібла. Процес проводять при 350...327 °С. Зміст вісмуту при цьому знижується до $5 \cdot 10^{-5}$ %. Надмірні кальцій, магній і сурму видаляють їдким натром.

Очищення від благородних металів і міді здійснюють сумісною дією цинку і сірки. Вміст міді знижують до 10^{-5} %, срібла - до $2 \cdot 10^{-5} \dots 2 \cdot 10^{-6}$ %. Далі свинець очищають від цинку і сірки їдким натром при 350...360 °С. Свинець розливають титановою ложкою у виливниці із спектрально-чистого графіту. Вихід металу марки С00 складає 60 %. Знімання від рафінування направляють в основну схему очищення чорного свинцю. Для отримання свинцю, чистішого, ніж С00, в промисловості застосовують амальгамово-загороджувальний електроліз. Спосіб засновано на багатократному розчиненні свинцю в різних електролітах з подальшим електролітичним осадженням на ртуті. На рис. 1.57 показано промисловий електролізер з каскадними біполярними амальгамовими електродами.



1 - анод; 2 - мішалки; 3 - перегородки; 4...7 - секції; 8 - амальгамові електроди; 9 - катод

Рисунок 1.57 – Електролізер з каскадними біполярними амальгамовими електродами для рафінування свинцю

Електролізер складається з чотирьох, розташованих каскадом секцій 4...7. Секції відокремлені один від одного вертикальними перегородками 3, що не доходять до дна, і забезпечені мішалками 2. Амальгамові електроди 8 ізолюють водні розчини, що знаходяться по обидві сторони перегородки, і свинець, що рафінується, з однієї секції в іншу потрапляє тільки через ртуть. При цьому амальгама стає біполярним електродом, будучи з одного боку перегородки анодом, з іншої - катодом.

Свинець, що рафінується, проходить при електролізі від аноду 1 в першій секції до штирьових контактних катодів 9 в четвертій секції, до яких підводять струм. Свинець розчиняється в першому електроліті складу г/л: 200 - $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$; 57 - $\text{Na}_4\text{V}_4\text{O}_7$; 50 - HClO_4 і відновлюється на амальгамовому електроді, через який проникає в другу секцію. Знову анод розчиняється в електроліті складу г/л: 380 - $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; 270 - CH_3COONa ; 117 - NaCl ; 40 - CH_3COOH . Осідає на біполярному амальгамовому електроді і переходить в третю секцію, де анод розчиняється в електроліті складу, г/л: 330 - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 15 - H_3BO_3 ; 15 - HNO_3 . Катод відновлюється з електроліту на амальгамовому електроді і переходить через амальгаму в четверту секцію.

Електроліт в четвертій секції містить 100 г/л $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ і 150 г/л HClO_4 . З цього електроліту свинець виділяється на точкових титанових катодах 9 у вигляді великих кристалічних дендритів. Періодично їх вивантажують з електролізера, промивають, плавлять і піддають вакуумному переплавленню при 560...570 °С для відгону ртуті і отримання металу в компактному вигляді.

Вміст свинцю в першій (анодній) амальгамі складає 5 %, у амальгамі біполярних електродів 3...4 %. У міру виснаження амальгамового аноду в першу секцію додають свинець марки С00 у вигляді гранул або стружки. Режим електролізу: щільність струму на амальгамових електродах 500 A/m^2 ; на стаціонарному катоді 100 A/m^2 ; температура електроліту не вище 40 °С. Електролізер виготовлений з оргстекла. Спосіб дозволяє отримати свинець марок С000 і С0000. Недоліки амальгамового способу отримання високочистого свинцю:

- труднощі при обслуговуванні електролізера,
- необхідність роботи з токсичною ртуттю,
- низька продуктивність.

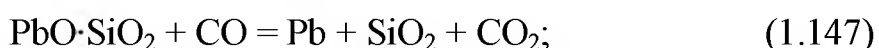
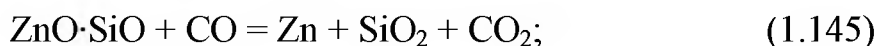
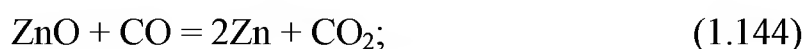
1.6 Переробка промпродуктів свинцевого виробництва

1.6.1 Переробка шлаків

У шлаки шахтної плавки переходить більше 80 % Zn, 20 % Cu, 2...3 % Pb, а також Ge, In, Tl, Cd, Sn і благородні метали. Для переробки шлаків з метою утилізації цінних компонентів застосовують фьюмінгування, вельцювання і електроплавлення.

1.6.1.1 Фьюмінгування

Суть процесу фьюмінгування шлаків (від англійського fume - диміти, випаровуватися) полягає в продуванні розплавленого шлаку повітрям в суміші з відновником (вугільним пилом або природним газом). У відновному середовищі при 1200...1300 °С оксиди цинку, свинцю і інших летючих металів відновлюються, і пари летючих металів переганяються в газову фазу. До основних реакцій процесу відносяться:



Відновлення оксиду заліза сприяє відгонці цинку і свинцю:



У просторі над рідкою ванною і в газоході пари металів знов окислюються киснем повітря:



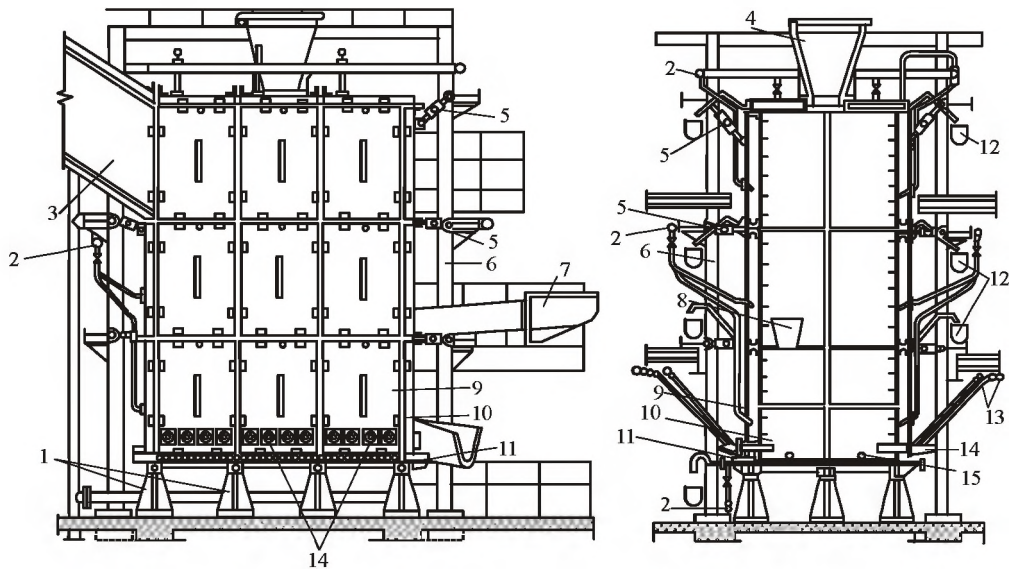
Оксиди, що утворилися, у вигляді пилу несуться газовим потоком з печі. Підвищення температури шлаку і концентрації CO в газовій фазі, що продувається через шлак, інтенсифікує відгін цинку. Зниження концентрації цинку в шлаку у міру його відгону обумовлює уповільнення процесу. Тому в кінці фьюмінгування доцільно підвищувати концентрацію CO в газовій фазі і температуру шлаку. Підвищення температури з 1200 до 1300 °C інтенсифікує відгін цинку в 2 рази, а підвищення концентрації CO з 75 до 85 % - в 3 рази.

Процес фьюмінгування шлаку ведуть зазвичай 2...4 години. Сублімація свинцю і кадмію при фьюмінгуванні не визначає тривалості процесу. Основна кількість свинцю відганяється зі шлаку протягом 30...40 хвилин продування, що пов'язане з високою летючістю пари PbO і PbS. Відгін кадмію завершується протягом перших хвилин. Мідь і благородні метали при фьюмінгуванні залишаються в шлаку, що є одним з недоліків процесу. Для їх витягання рекомендується обробляти рідкі шлаки фьюмінгування сульфідами у присутності відновника з метою виділення міді, срібла і золота в штейн або сплав.

Такі оксиди в шлаку, як CaO і FeO, сприяють відгону цинку, а присутність в шлаку Fe₂O₃ і SiO₂ знижує швидкість і ступінь його відгону. Шлаки, що містять більш 30...35 % SiO₂, настільки в'язкі, що їх неможливо переробляти у фьюмінг-печі.

Фьюмінг-процес здійснюють в печі шахтного типу (рис. 1.58) з повністю кесонованими стінками, що охолоджуються водою. Ширина печі біля 2,4 м, довжина 1,2...9,6 м, висота - до 9,0 м.

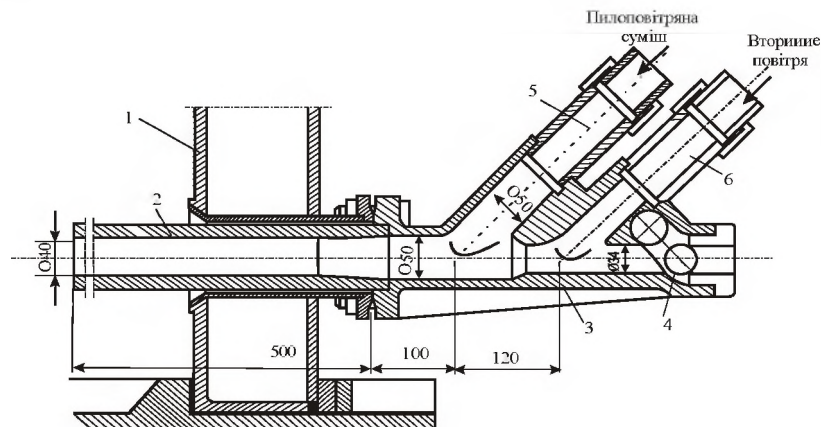
Площа перетину в області фурм 3...24 м². Під печі зроблений з чавунних плит, що охолоджуються за допомогою залитих в чавун труб, по яким циркулює вода. Стінки газоходів чавунні із залитими сталевими змійовиками. На внутрішній стороні кесонів для утримання гарнісажу наварені в шаховому порядку штирі на відстані 50 мм один від одного. На кожній довгій стінці печі встановлено від 11 до 36 фурм залежно від розмірів печі. Діаметр фурм рівний 55...100 мм. По конструкції фурми фьюмінг-печей (рис. 1.59) аналогічні конвертерним. Кожна фурма має два введення: для суміші повітря з відновником і для вторинного повітря.



1 - опори печі; 2 - магістраль води; 3 - газохід кесонований; 4 - воронка завантажувальна; 5 - упори регулюємі; 6 - колона каркасу печі; 7 - жолоб для заливки шлаку; 8 - вікно заливальне; 9 - кесони фурменні; 10 - кесони випускні; 11- кесоні подові; 12 - жолоб для відведення охолоджуючої води; 13 - колектори повітря і вугілля-повітряної суміші; 14 - фурми; 15 - отвори випускні.

Рисунок 1.58 – Фьюмінг-піч

Фурми виготовлені з чавуну; продовженням фурм усередину печі служать патрубки, виконані з жароміцної сталі.



1 - кесон; 2 - насадка (вогняний патрубок); 3 - корпус фурми; 4 - кулька замочна

Рисунок 1.59 – Фурма фьюмінг-печі

Фьюмінгування ведуть періодично. Цикл включає чотири стадії: заливку шлаку, розігрівання його, відновлення і відгін, випуск шлаку. Шлак безпосередньо з плавильних печей або з міксеру ковшами заливають в шлаковозгонну піч по завантажувальному жо-

бу, що охолоджується водою. Вікно для заливки знаходиться на висоті 1,5...2,0 м від поду печі. Маса завантаження шлаку залежить від розміру печі і складає 35...90 т.

Після заповнення ванни фьюмінг-печі шлаком до рівня 0,9...1,6 м шлак продувають спочатку стислим повітрям, а потім вдувають вугілля, що подрібнене до $-0,07$ мм. Температуру шлаку регулюють зміною відношення повітря : вугільний пил. На стадії розігрівання шлаку подають повітря в кількості 80...100 % від необхідного для повного згорання вугілля (коефіцієнт надлишку повітря $\alpha=0,8...1,0$). При цьому розплавляються всі тверді частинки шлаку і температура ванни підвищується до 1200 °С. На стадії відновлення у ванну шлаку вдувають вугілля-повітряну суміш при $\alpha = 0,60...0,75$.

Оксиди цинку, свинцю, кадмію, рідкісних елементів відновлюються оксидом вуглецю СО. Пари металів, сульфідів і нижчих оксидів окислюються підсмоктуванням повітря через отвори в газозоді. Газы, що виносять з печі возгони і що мають температуру біля 1200 °С, охолоджуються в котлі-утилізаторі і потім очищаються в рукавних фільтрах.

Після продування шлак випускають з печі через зливні отвори, виконані в чавунному кесоні на висоті 200 мм від поду. Потім фьюмінгування повторюють з новою порцією шлаку.

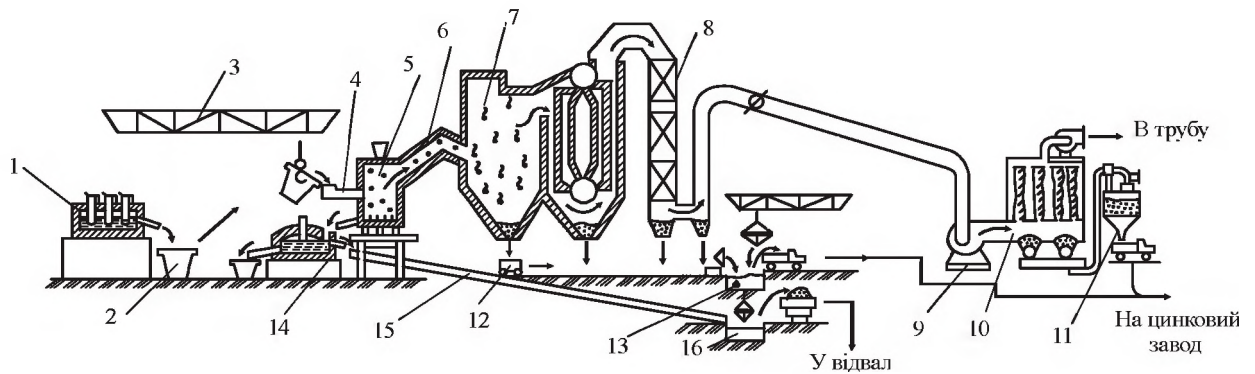
Шлак, що направляєється у відвал, при випуску з печі гранулюють. Якщо шлак містить мідь і срібло, то його направляють з фьюмінг-печі у відстійник, що обігривається електрикою. Бідний штейн, що відстоявся, направляють на концентраційну плавку, а шлак гранулюють.

У фьюмінг-піч в процесі продування шлаку завантажують додатково холодні шлаки з відвалів. Люк для завантаження гранульованого шлаку з відвалу розташовано в торці печі. Завантаження гранульованого шлаку здійснюють за допомогою стислого повітря, яке служить і транспортуючим середовищем і окислювачем возгонів над шлаковою ванною. Продування шлаку триває 2,0...3,0 години; витрата вугільного пилу досягає 20...25 % від маси шлаку. За цей час вміст цинку в шлаку знижується з 10...14 до 2...3 %, а свинцю з 1,5...2,0 до 0,05...0,1 %.

Застосування вугільного пилу вимагає будівництва і експлуатації дорогих і вибухонебезпечних установок для помелу і сушки вугілля, транспортування пилу і дозування її при подачі в піч. Вугільний пил в шлаковій ванні згорає не повністю; механічне винесення досягає 25 % від загальної витрати. Це ускладнює утилізацію тепла газів, що відходять з печі, уловлювання і подальшу переробку возгонів. Заміна вугільного пилу природним газом знижує капіталовкладення за рахунок ліквідації системи приготування і подачі вугільного пилу, дозволяє підвищити продуктивність праці, понизити витрати на паливо, спростити систему автоматичного управління, поліпшити санітарні умови і підвищити культуру виробництва. Процес фьюмінгування на природному газі ведеться з попереднім спалюванням газу у виносних камерах горіння (топках) при $\alpha = 0,85 \dots 0,90$. Інтенсифікацію процесу можна здійснити також шляхом збагачення дуття киснем, підігрівом дуття, застосуванням металевих відновників і іншими засобами. Інтенсифікуюча дія кисню пояснюється в основному підвищенням парціального тиску оксиду вуглецю в газовій суміші, а також збільшенням температури процесу.

При роботі на повітрі, що збагачено киснем до 25...26 %, тривалість операції скорочується на 45...50 хвилин, що дозволяє збільшити продуктивність установки на 45...50 %. При цьому витрата вугільного пилу знижується на 20 %. Кисень дає великий ефект в прискоренні процесу і при роботі установки на природному газі.

Для збільшення продуктивності печі і підвищення витягування металів перед фьюмінг-піччю встановлюють електроміксер, для накопичення і відстоювання шлаків. Міксер стабілізує роботу печі, скорочує тривалість заливки шлаку в 1,5...2,0 рази, ліквідує попадання в піч штейну і зменшує вихід кірок. Схема ланцюга апаратів переділу фьюмінгування шлаків свинцевої плавки наведена на рис. 1.60. Періодичний процес фьюмінгування шлаків має ряд недоліків: низький коефіцієнт використання печі з часом (значна частина часу йде на заливку і випуск шлаку), великі коливання в температурно-му режимі котла-утилізатора і т.п. Перекладом фьюмінгування на безперервний процес можна значно збільшити продуктивність установки.



1 – відстійник шахтної печі, 2- ківш; 3 - кран мостовий; 4 - жолоб шлаку; 5 – піч шлаковозгонна; 6 - газохід; 7 - камера допалювання CO і котел-утилізатор; 8 - підігрівач повітря; 9 -ексгаустер; 10 - фільтр рукавний; 11 - бункер возгонів; 12 - візок; 13 - бункер пилу; 14 – електровідстійник; 15 - жолоб грануляційний; 16 - зумпф гранульованого шлаку

Рисунок 1.60 – Схема ланцюга апаратів фьюмінгування свинцевих шлаків

Безперервне фьюмінгування і заміна вугільного пилу мазутом мають безперечними перевагами в порівнянні з періодичним процесом:

- збільшується продуктивність печі на 10...15 %, за рахунок виключення непродуктивних операцій (залівка шлаку, випуск і тому подібне);
- скорочуються трудові витрати на 40 %;
- можна механізувати і автоматизувати процес;
- поліпшуються санітарно-гігієнічні умови праці.

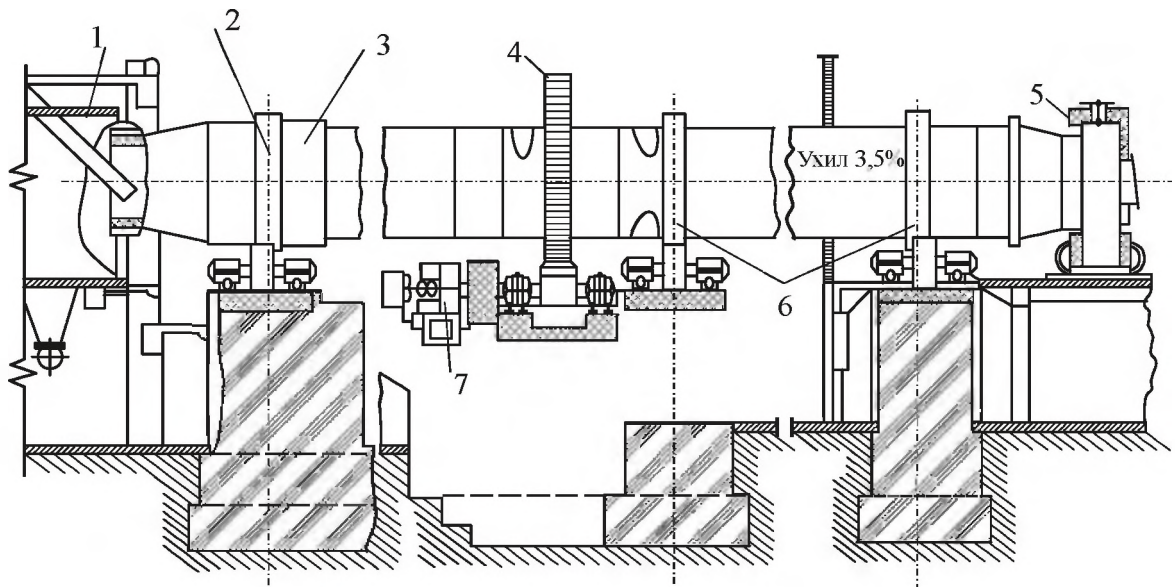
Проте широке застосування безперервного фьюмінгування стримується труднощами здійснення процесу в однокамерній печі, в якій шлак має склад, що близький до відвального. Тому інтенсивність відгону металів мінімальна, а якість сублімації низька. Ці утруднення можуть бути подолані при здійсненні безперервного фьюмінгування в багатокамерній печі.

Певний інтерес представляють способи удосконалення процесу фьюмінгування шлаків шляхом використання як відновника таких елементів, як Fe, Si, Mn, Al. Залізо - найбільш доступний і дешевий відновник. Його можна використовувати у вигляді стружки, магнітного концентрату від збагачення клінкеру і інших продуктів. Промислові випробування показали, що використання заліза як відновника дозволяє інтенсифікувати відгін цинку з шлаку в 1,5...1,8 рази.

1.6.1.2 Вельцювання

Процес вельцювання (від німецького **walzen** - катати, перекочувати) полягає в переробленні поліметалічних відходів металургійного виробництва у твердому стані в трубчастій печі, що обертається. При вельцюванні твердих гранульованих шлаків свинцевої плавки оксиди цинку, кадмію і інших металів відновлюються пічними газами при 1100...1200 °С без розплавлення шлаку. Відновлені метали (цинк, кадмій) відразу ж випаровуються, але в потоці пічних газів знову окислюються до оксидів. Возгони уловлюються в ході очищення газів від пилу і служать сировиною для виробництва цинку й кадмію. Хімізм процесів вельцювання і фьюмінгування ідентичний і описується системою рівнянь (6.1)-(6.10).

Вельцювання здійснюють в трубчастій печі (рис. 1.61), що обертається, яку встановлено з ухилом 3...5 °. Довжина печі може бути 30...90 м, діаметр 2,0...4,5 м. Піч є сталевим барабаном, що обертається, який спирається на ролики сталевими бандажами. За допомогою приводного механізму барабан обертається із швидкістю 1...2 хв.⁻¹. Кінці барабана заходять всередину камер, званих голівками. Верхня голівка служить для завантаження матеріалу в піч, нижня голівка – розвантажувальна. Повітря подають в нижню голівку, обпалювальні гази відводять з верхньої голівки.



1 - верхня голівка; 2 - бандаж; 3 - барабан печі; 4 - шестерня венцева; 5- нижня голівка; 6 - опори роликові; 7 - привід печі

Рисунок 1.61 – Вельц-піч

Процес вельцювання проводять в безперервному потоці. Ретельно перемішану шихту з шлаку, що переробляється (крупність +3 –5 мм), і коксу (крупність –15 мм) безперервно завантажують через лійку у верхній головці печі. У барабані печі шихта перекочується по його внутрішній поверхні і нагрівається до 1100...1200 °С за рахунок горіння коксу і тепла екзотермічних реакцій. Підтримка шихти в сипкому стані забезпечується введенням в її склад коксу в кількості 45...55 % від маси шлаку. Кокс при вельцюванні служить теплоносієм, відновником і ущільнювачем шихти. Тому його вводять майже в десятиразовому надлишку від кількості необхідного для відновлення оксиду цинку. За час проходження шихти через піч (2...3 години) сполуки цинку і свинцю досить повно відновлюються і відганяються. Пари металів в струмі повітря, що поступає з розвантажувального кінця печі, окислюються і несуться пічними газами в пиловловлюючу систему.

Залишки переробленої шихти (клінкер) розвантажують через отвір в нижній голівці. Температура клінкеру досягає 700...800 °С. У розвантажувальному жолобі клінкер охолоджують струменем холодної води. Вихід возгонів (вельц-оксидів) складає 20...25 %, клінкеру 75...80 %. Склад возгонів, %: 60,0...65,2 Zn; 11,0...15,0 Pb; 0,5...1,0 Cd; 0,5 S. Склад клінкеру, %: 0,5...0,8 Zn; 0,3...0,5 Pb; 0,5...0,8 Cu; 15,0...20,0 C, а також 200...300 г/т Ag і 0,5...0,8 г/т Au.

Возгони направляють в цинкове виробництво на гідрометалургійну переробку, в результаті якої цинк, кадмій і інші елементи переводять в сірчаноокислий розчин, а свинець концентрують в твердому залишку, що повертається в свинцеве виробництво.

Нижче приведені основні технологічні показники вельцювання шлаків:

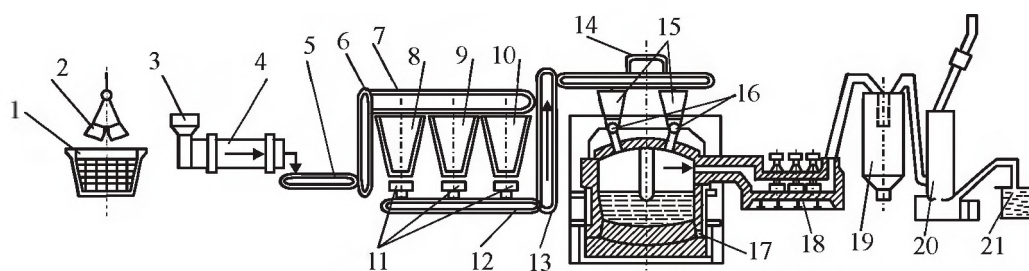
| | |
|--|-------------|
| Питома продуктивність печі, т/(м ³ ·добу) | 0,1...1,2 |
| Витягування в возгони, %: | |
| Цинку | 90...93 |
| Свинцю | 90...92 |
| Кадмію | 99,0...99,9 |
| Витягування в клінкер, %: | |
| Міді | 89...90 |
| Золота | 95...96 |
| Срібла | 85 87 |

До переваг вельцювання шлаків слід віднести високе витягання цинку, свинцю і кадмію в возгони, простоту здійснення процесу, невеликі експлуатаційні витрати. Недоліки вельцювання: порівняно низька продуктивність печі; можливість переробки тільки твердих шлаків; велика витрата коксу; значний вихід газів; отримання великої кількості клінкеру, переробка якого пов'язана з великими труднощами.

На даний час вельцювання – найбільш ефективний процес переробки шлаків свинцевої плавки з відвалів, що накопичилися за багато років. У возгони витягують цинк, свинець, кадмій. Мідь і благородні метали залишаються в клінкері, який направляють в шихту мідної плавки. За відсутності в клінкері міді і благородних металів його доцільно використовувати як будівельний матеріал або у виробництві кам'яного литва.

1.6.13 Електротермічна переробка шлаків

Перевага електротермічного способу перед фьюмінгуванням і вельцюванням шлаків полягає в тому, що закриті руднотермічні печі, які вживаються при цьому способі, дозволяють в одну операцію отримати рідкий металевий цинк і відвальний шлак, тобто виключити процеси вилуговування возгонів, електролізу цинку і переробки клінкеру. Схема електротермічної установки для переробки шлаків свинцевої плавки наведена на рис. 1.62.

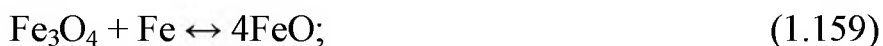
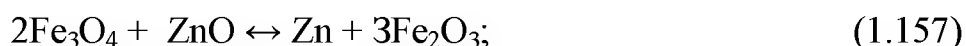


1 - бункер приймальний гранульованого шлаку; 2 - грейфер; 3 – бункер печі трубчастої; 4 - піч трубчаста; 5 - транспортер стрічковий; 6 - елеватор шлаку; 7 - транспортер реверсивний стрічковий; 8 - бункер для шлаку; 9 - бункер для агломерату з кеків цинкового виробництва і шлаку; 10 - бункер для коксу; 11 - дозатори вагові; 12 - транспортер збірний; 13 - елеватор шихти; 14 - візок розвантажувальний; 15 - бункери електропечі; 16 - завантажувальні пристрої; 17 - електропіч; 18 - конденсатор; 19 - пиловловлювач інерційний; 20 - скруббер мокрий; 21 - відстійник шлаковозгонів

Рисунок 1.62 – Схема ланцюга апаратів електротермічної установки

Електроплавлення - відновний процес, при якому розплав реагує з коксом, що знаходиться на його поверхні. При цьому протікають хімічні процеси згідно реакціям (1.143)...(1.153).

При витраті коксу в кількості 4...5 % від маси шлаку ступінь відновлення цинку досягає 85 %. У цих умовах відновлюється до 25 % заліза, що міститься в шлаку, внаслідок чого отримують розвиток наступні процеси:



Відновлене в розплаві залізо утворює тугоплавкий сплав - містистий чавун, який сприяє утворенню настилів в печі.

Вперше електротермія для переробки цинквмісних шлаків свинцевої плавки була застосована в промисловому масштабі на заводі «Геркулениум» (США) в 1942 році. У 1958 році на свинцевому заводі «Каміока» (Японія) також почала працювати промислова піч, реконструйована в 1968 році. Шлак шахтної свинцевої плавки перед подачею в електропіч підігрівають в нагрівальній електропечі. Склад шлаку, що переробляється, %: 18 Zn; 3,5 Pb; 0,6 Cu; 22 Fe; 21 SiO₂; 4,3 CaO. У електропечі з шлаку цинк переганяється в газову фазу і йде в конденсатор. Чорновий цинк з конденсатора поступає у відбивну піч. Тут цинк шляхом ліквациї відділяється від основної маси свинцю і заліза. У ліквацийній печі отримують товарний цинк наступного складу, %: 98,7 Zn; 1,1 Pb; 0,15 Cd; 0,018 Fe.

Свинець в шлаковозгонній печі частково відновлюється до металу і скупчується на дні печі, а частково йде в конденсатор. Чорновий свинець з шлаковозгонній і ліквацийній печей направляють на електролітичне рафінування.

Відвальний шлак містить. %: 5...6 Zn; 0,4 Pb; 28 Fe; 19 CaO; 27 SiO₂. Загальне витягування металів з шлаку при електротермічній переробці %: 77 Zn і 89 Pb. Витрата електроенергії складає 865 кВт·год./т шлаку, витрата коксу 2,1 % від маси шлаку.

1.6.2 Переробка штейнів

Мідно-свинцевий штейн - це розплав сульфідів заліза, міді, свинцю, цинку з включеннями металевого свинцю, шлаку, магнетиту. Він утворюється при шахтній плавці свинцевого агломерату і при рафінуванні чорного свинцю. Мідно-свинцевий штейн містить, %: 10...30 Cu; 10...20 Pb; 15...30 Fe; 17...20 S; до 1 As і до 3 Sb. Присутність металевого свинцю в штейні обумовлена тим, що при 1200 °C сірчисте залізо в штейні розчиняє свинець до 30 % (по масі).

Штейн - хороший колектор благородних металів. Срібло (3...4 кг/т) знаходиться в штейні у вигляді металу і сульфїду, золото (4...5 г/т) - у вигляді металу. Температура плавлення мідно-свинцевих штейнів коливається залежно від складу від 850 до 1050 °C. Штейн свинцевої плавки містить у великій кількості свинець і залізо, які при конвертуванні штейну утворюють багато шлаку, знижуючи продуктивність конвертера і збільшуючи втрати міді. Тому його перед конвертуванням піддають концентраційній (скорочувальній) плавці в шахтних електропечах.

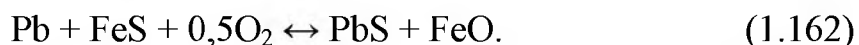
При плавці штейна в шахтній печі з витратою 11...13 % коксу і з добавкою 2...3 % вапняку отримують чорновий свинець (86...88 % Pb), збагачений міддю штейн і шлак. Зазвичай шлак містить, %: 1,0...1,5 Cu; 1...2 Pb; 14...15 ZnO; 34...35 FeO; 25..26 SiO₂; 11...13 CaO. Чорновий свинець поступає на рафінування, штейн – на конвертування, а шлак – у відновну шахтну плавку свинцевого агломерату як оборот.

Найбільш доцільним способом переробки штейну свинцевої плавки слід вважати плавку його в електропечі з добавкою магнітної фракції, яку отримано при збагаченні клінкеру від вельцювання свинцевих шлаків. Магнітна фракція містить, %: 70 Fe; 4 Cu; 1 Pb; деяку кількість золота і срібла. У електропеч заливають штейн з шахтної печі і додають магнітну фракцію (близько 10 % від маси

штейну). В процесі електроплавлення штейну з магнітною фракцією, що містить багато металевого заліза, протікає реакція (1.152), яка дозволяє перевести значну частину свинцю з штейну в чорновий метал і отримати штейн кращої якості, що направляється на конвертування.

Конвертування як мідно-свинцевого штейну, так і мідного проводять в два періоди: спочатку шлакують залізо і свинець, потім – отримують чорнову мідь.

У гарячий конвертер заливають штейн, продувають його повітрям 5...10 хв. Додають кварц (з розрахунку отримання шлаку з змістом кремнезему не менше 18...22 %), холодні добавки і продувають штейн ще 45 хвилин. При цьому залізо окислюється киснем повітря і утворює з кварцем фаяліт $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$. Свинець частково окислюється і шлакується, частково сульфідуються за реакцією:



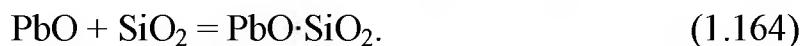
Доки в конвертері є сульфід заліза, основна маса свинцю залишається у вигляді сульфїду.

Шлак, що утворився, зливають в ківш, додають в конвертер нову порцію штейну і холодних присадок і продовжують продування, поки не шлакуються домішки. Після зливу останньої порції шлаку проводять другий період конвертування – отримання чорнової міді.

При продуванні багатого штейну повітрям розчинений в штейні свинець частково відганяється у вигляді оксиду, що утворюється по реакції:



частково шлакується при добавці невеликих порцій кварцу:



Після закінчення процесу конвертування мідь продувають повітрям ще 5...7 хв. для повного видалення свинцю в возгони.

Чорнова мідь містить, %: 96...97 Cu; 1,0...1,5 Pb; 0,2...0,3 Zn; 0,9...1,2 As; 0,05...0,20 Sb; 0,07...0,3 S; 0,5...0,8 O₂, а також 3,0...3,5 кг/т Ag; 30...50 г/т Au. Її направляють на рафінування.

Шлак першого періоду конвертування, багатий міддю і свинцем, додають в шихту агломерації свинцевих концентратів, шлак другого періоду – на першу стадію конвертування штейну.

Пряме витягання міді при конвертуванні складає 83...86 %, а з урахуванням повернення шлаку другого періоду 95...96 %. Свинець розподіляється за продуктами конвертування наступним чином, %: 40...45 - у шлак, 50...55 - у возгони, 0,5 % - у чорнову мідь. До 85 % цинку переходить в шлак, а 15...20 % - у возгони.

Конвертерний пил - цінна поліметалічна сировина, що містить %: 50...51 Pb; 6...10 Zn; 1,5...1,7 Cu; 0,02...0,20 Cd; 12...22 As; 0,8...1,0 Se.

Для отримання чорнової міді з мідно-свинцевих штейнів застосовують в основному горизонтальні конвертери ємкістю від 8 до 75 тон міді.

1.6.3 Переробка шпейзи

Найбільш раціональний спосіб переробки мідно-свинцевої шпейзи - конвертування її спільно зі штейном. При конвертуванні шпейзи витягують в чорновий метал 95 % Cu, практично повністю золото і срібло. У пил переходять миш'як, сурма і до 80 % Pb. При подальшому електроплавленні конвертерного пилу миш'як і сурма утворює свинцево-миш'яковий сплав.

Інший спосіб переробки шпейзи - це окислювальне випалення і подальша плавка з добавкою кремнезему. При окислювальному випаленні відганяється значна кількість миш'яку і сурми у вигляді As_2O_3 і Sb_2O_3 .

При плавці обпаленої шпейзи у відбивній печі з добавкою кремнезему отримують чорнову мідь, в яку переходять благородні метали і шлак. У шлак переходять залізо, свинець, цинк, частина миш'яку і сурми. Отриманий шлак можна направити на відновну плавку разом зі свинцевим агломератом.

1.6.4 Переробка пилу і возгонів

У пилі свинцевого виробництва концентруються значні кількості рідкісних і розсіяних елементів. В цілому по свинцевому виробництву в цьому пилі концентрується до 70 % талію, 55 % селе-

ну, 40...50 % телуру, близько 25 % індію, а також значна частина кадмію і інших цінних компонентів сировини. Селен концентрується в основному в пилу агломерації, шахтної плавки і конвертування поліметалічних штейнів, талій - переважно в пилу агломерації; кадмій, цинк, миш'як, індію - в пилу шахтної плавки.

Разом з цими елементами в свинцевому пилу концентруються миш'як, фтор і хлор. Вміст миш'яку в пилу перевищує в 500...1000 разів вміст індію, в 40...50 разів - вміст талію, в 2...5 разів - вміст кадмію. Такий вміст миш'яку робить практично неможливим витягання з пилу кольорових і рідкісних металів без попереднього видалення миш'яку. Свинцевий пил переробляють різними шляхами. Найбільш поширеним способом є багатократна циркуляція пилу в свинцевому виробництві до накопичення в них цінних компонентів з подальшою гідрометалургійною переробкою.

Вельми ефективний спосіб сульфатизації пилу сірчаною кислотою з отриманням стандартного цинкового купоросу (рис. 1.63).

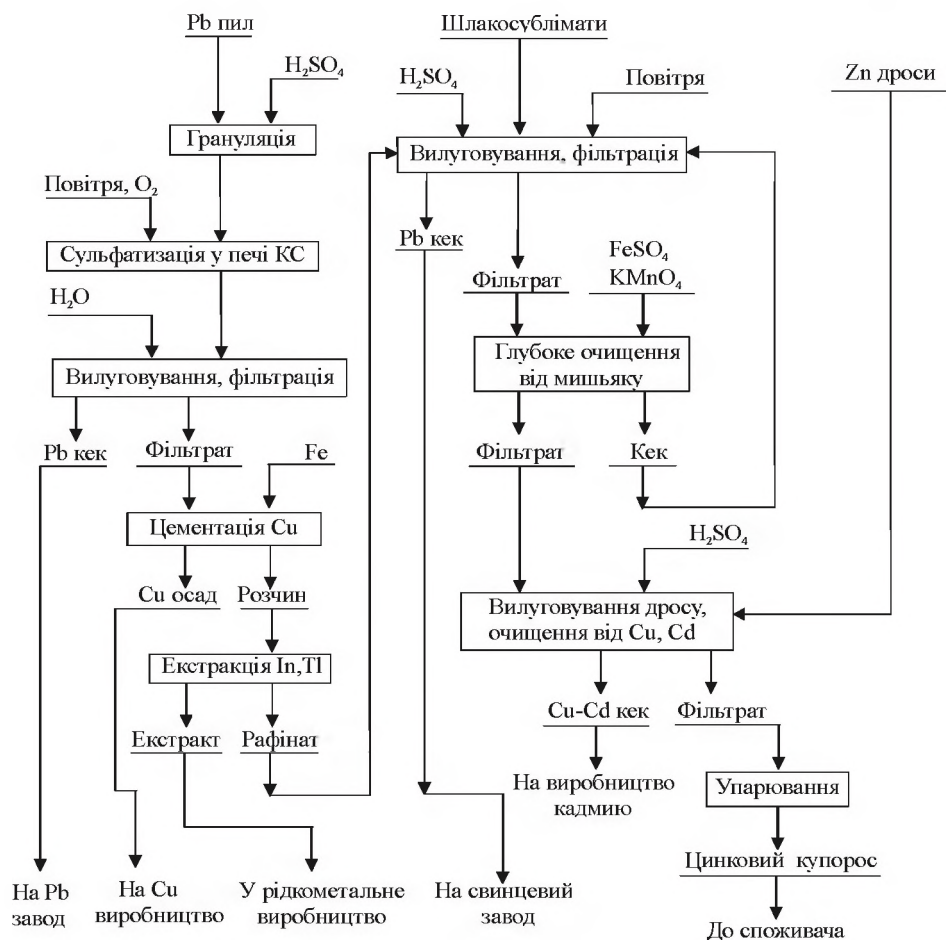


Рисунок 1.63 – Схема сульфатизації пилу сірчаною кислотою з отриманням стандартного цинкового купоросу

Циклонний пил і пил рукавних фільтрів подають на сульфатизацію сірчаною кислотою безпосередньо; пульпу з швидкісних пиловловлювачів заздалегідь піддають сушці.

Сульфатизація полягає в попередній грануляції пилу з міцною сірчаною кислотою на чашевому грануляторі з подальшою термічною обробкою гранул в печах киплячого шару (КШ). Сульфатизацію проводять при 350...400 °С.

Водне вилуговування сульфатизованих гранул дозволяє витягувати в розчин 95...97 % Zn; 93...95 % Cd і 74...93 % рідкісних металів. При сульфатизації з пилу відгонять 80...85 % As, 70...75 % Se, 85 % Cl і 80...85 % P. Остаток від водного вилуговування сульфатного продукту містить близько 65 % Pb, 0,5 % Zn і ~0,2 % Cd. Його повертають на агломерацію свинцевих концентратів.

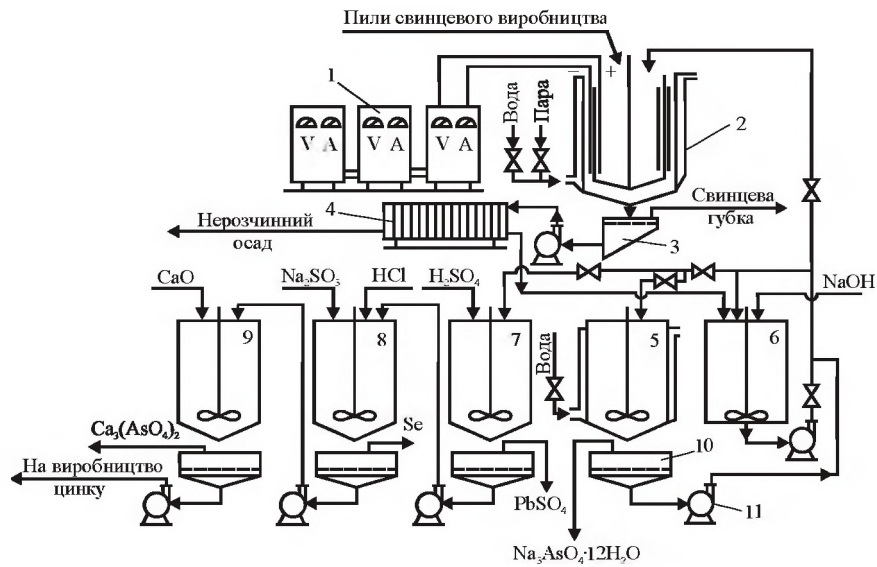
Розчини від вилуговування сульфатизованого свинцевого пилу містять, г/л: 40...60 Zn; 6...15 Cd; 1,0...1,5 As; 0,2...0,3 Cu; 0,12...0,15 Tl; 0,02...0,05 In; 0,02...0,06 Mn; 0,01...0,05 Cl. Мідь з розчину цементують залізною стружкою; індій і талій витягують рідинною екстракцією. У очищеному розчині вилуговують шлако-возгони при 60 °С і рН=5,6.

Кек нейтрального вилуговування піддають кислому додатковому вилуговуванню. Свинцевий залишок направляють в свинцеве виробництво, а розчин від вилуговування піддають глибокому очищенню від миш'яку із застосуванням перманганату калію. Фільтрат миш'якового очищення використовують як розчинник цинкових дросів, внаслідок чого концентрація цинку в розчині підвищується до 220 г/л. При цьому одночасно відбувається очищення розчину від міді і кадмію (за рахунок металевої частини дросів). Мідно-кадмієвий кек направляють на виробництво кадмію, а цинковий розчин упарюють до сухого цинкового купоросу і відвантажують споживачеві. Таким чином, спосіб сульфатизації забезпечує комплексне витягування цінних компонентів зі свинцевого пилу з одночасним виведенням шкідливих домішок з процесу.

Недоліки способу сульфатизації - велика безповоротна витрата сірчаної кислоти, низьке витягування селену, отримання свинцю у вигляді сульфату. Ці недоліки усунені при лужному електровилуговуванні пилу свинцевого виробництва (рис. 1.64).

Основний агрегат - сталевий електролізер-вилуговувач, в якому вмонтовані сталевий катод і анод на відстані 150 мм один від одного. Лопаті механічної мішалки розташовані в міжелектродному просторі. Спочатку вилуговують пил шахтних печей ($i_k=1000 \text{ A/m}^2$; $i_a=200 \text{ A/m}^2$) при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ і концентрації NaOH 200 г/л. Потім завантажують агломераційний пил або пил конвертування поліметалічних штейнів і продовжують вилуговування.

Продуктами електровилуговування є свинцевий кек, свинцева губка, нерозчинний залишок, в якому практично концентруються весь свинець, цинк, кадмій, телур і лужний розчин, в який переходить 85 % Se і 93 % As.



1 - випрямлячі; 2 - електролізер-вилуговувач; 3 - сито; 4 - фільтр-прес; 5 - кристалізатор; 6 - ємкість проміжна; 7 - агітатор для нейтралізації лужного розчину; 8 - агітатор для осадження селену; 9 - агітатор для нейтралізації кислого розчину; 10 - нутч-фільтр; 11 - насоси

Рисунок 1.64 – Схема ланцюга апаратів електровилуговування свинцевого пилу

Миш'як з розчину кристалізують у вигляді арсенату натрію ($\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). З маткового розчину потім витягують селен. Вилуговуванням свинцевої губки і нерозчинного залишку в сірчаній кислоті переводять в розчин цинк, кадмій і направляють їх у виробництво цинку. Свинцевий залишок відправляють в плавку.

На Леніногорському, свинцевому заводі (Казахстан) в 1968 році упровадили електротермічний спосіб плавки свинцевого пилу з сульфатом натрію і коксом. В процесі електроплавлення при

900...1000 °C сульфат натрію відновлюється до сульфїду, сполуки свинцю - до металу, цинк сульфїдується, а кадмїй переходить у возгони. Основні продукти електроплавлення - металевий свинець, кадмїєві возгони і натрієвий штейно-шлаковий розплав (розплав тіо-солей). Металевий свинець передають на рафїнування, кадмїєві возгони відправляють на цинковий завод для гідрометалургїчної переробки, а натрієвий штейно-шлаковий розплав подрїбнюють сильним струменем води і вилуговують, внаслідок чого отримують цинковий концентрат і розчин, що містить селен, телур і їндїй.

Електроплавленням переробляють пил шахтної плавки свинцевого виробництва, що містить, %: 53...58 Pb; 30 Zn; 0,8...0,9 Cd; 0,17...0,20 Se; 0,15...0,50 As; 15...40 г/т Ag. Електротермічний спосїб має ряд переваг: високе витягування свинцю безпосередньо в метал (96 %), кадмїю - у перегони (96 %) і потїм в метал (92,5 %), відносно високе витягування цинку в концентрат (до 90 %).

У зв'язку зі збільшенням останнім часом об'ємів переробки шлаків свинцевої плавки з року в рік зростає кїлькїсть отримуваних шлаковозгонїв. На даний час шлаковозгони переробляють в основному гідрометалургїчним способом на цинкових заводах. Для видалення хлору і фтору, які ускладнюють електроліз цинку, возгони прожарюють при 650...700 °C. В цїлях зменшення винесення пилу і збільшення ступеня відгону хлору і фтору возгони слїд заздальгїдь гранулювати. Обкатування перегонїв необхідне також і з метою зниження втрат металїв при транспортуванні цього матерїалу з одного заводу на їншїй. Наявнїсть у шлаковозгонах сульфатїв свинцю і цинку забезпечує при оптимальній вологостї (10...12 %) отримання гранул достатньої мїцностї, необхідної для транспортування і прожарення. При прожареннї гранул відгоняється до 80 % хлору і фтору. Широке освоєння технологїї обкатування шлаковозгонїв і прожарення гранул в печах фїльтруючого шару з метою видалення з них хлору і фтору значно спростить транспортування цього пило-подїбного матерїалу і забезпечить високї показники його гідрометалургїчної переробки.

Не дивлячись на те, що основний спосїб отримання цинку - гідрометалургїчний, їнтерес для свинцево-цинкової промисловостї представляє технологїя електротермічної переробки шлаковозгонїв.

На дослідно-промисловій електропечі Усть-Каменогорського свинцево-цинкового комбінату (Казахстан) освоєна переробка возгонів, які отримано при вельцюванні окисленої руди і шлаків за такою технологією. Як показала практика роботи дослідно-промислової електропечі, переробка возгонів, що містять сірку, миш'як і сурму, пов'язана з підвищеним виходом траси і забрудненням цинку домішками. Проте отримуваний в конденсаторі цинк успішно використовують у виробництві цинкового пилу і при рафінуванні свинцю.

1.6.5 Переробка проміжних продуктів рафінування свинцю

В ході рафінування свинцю отримують численні проміжні продукти (шлікери збезднінення, телуровий плав, лужні плави миш'яку, сурми, олова, сріблясту піну, цинковий лужний плав, цинковий конденсат, вісмутові дроби, плави якісного рафінування та ін.), загальний об'єм яких досягає 35...40 % від маси свинцю, що поступив на рафінування. Велика частина цих продуктів містить значну кількість свинцю (табл. 6.1). На заводах з сучасною технологією рафінування вихід очищеного свинцю досягає 90...92 % від чорного.

Таблиця 1.10 – Розподіл свинцю у продуктах і промпродуктах, що отримуються при рафінуванні чорного свинцю

| Найменування продукту | Вихід свинцю, % | Масова частка свинцю, % | Витягування свинцю, % |
|---------------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------|
| Рафінований свинець | 92...93 | 100 | 92,4 |
| Товарній штейн | 3,1...3,4 | 12...13 | 0,40 |
| Шлак печі знеміднення | 1,6...2,1 | 10...18 | 0,3...0,2 |
| Пил печі знеміднення | 0,9...1,4 | 40...80 | 0,8...0,5 |
| Рідкі лужні плави | 2,2...2,3 | 4,0...4,5 | 0,1 |
| Срібляста піна | 1,1...1,3 | 62...82 | 0,9...0,8 |
| Вісмутовий свинець | 1,1...1,2 | 82...92 | 0,9...1,1 |
| Вісмутові знімання | 1,4...1,7 | 50...55 | 0,70...0,85 |
| Сухі плави якісного рафінування | 3,7...4,1 | 36...46 | 1,70...1,46 |
| Інші продукти | 2,30...2,75 | 60...65 | 1,50...1,68 |
| Втрати | – | – | 0,17...0,24 ^{*)} |
| Чорновий свинець | 100,0 | 96...97 | 100,0 |

^{*)} З урахуванням переробки промпродуктів свинцю сумарні втрати свинцю при рафінуванні становлять близько 0,6 %

Проте на багатьох заводах, особливо заводах невеликої потужності, вихід рафінованого свинцю не перевищує 75...80 % від чорнового.

Переробку різних проміжних продуктів, що отримані в процесі рафінування свинцю, проводять з метою витягання свинцю. Крім того, вона дає можливість отримати в товарному вигляді такі цінні метали, що містяться в чорновому свинці, як мідь, телур, золото, срібло, вісмут, олово, сурма, а також регенерувати цінні реагенти, вживані при рафінуванні: цинк, їдкий натр і ін.

1.6.5.1 Переробка шлікерів знеміднення

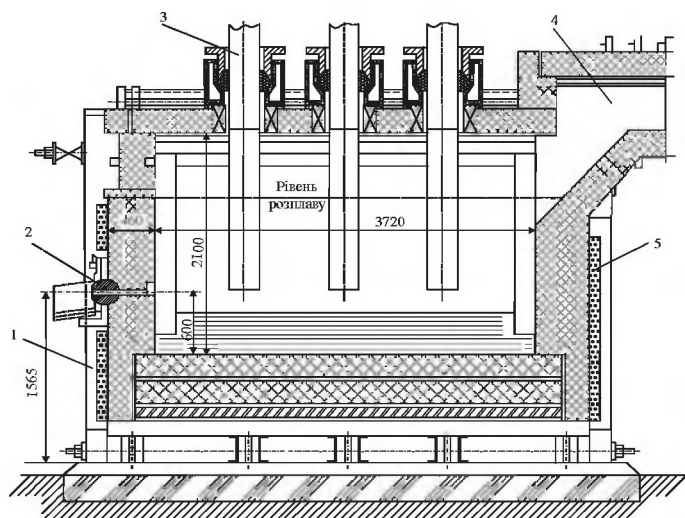
Сухі мідні шлікери містять 10...25 % Cu, 55...70 % Pb, 2...7 % S, 1...7 % As, до 2 % Sb, до 300 г/т Au, до 2000 г/т Ag. У основу всіх відомих способів переробки мідних шлікерів покладена плавка з різними реагентами і флюсами. На даний час найбільшого поширення набув содовий спосіб.

Для плавки шлікерів застосовують шахтні, відбивні, короткобарабанні і електротермічні печі. Плавка шлікерів в шахтних печах не дозволяє досягти хорошого розділення металів. Мідь витягується в штейн всього на 50...60 %. Плавка супроводжується великим винесенням пилу і втратами металів (до 7% Pb). Спосіб застосовують рідко.

На більшості зарубіжних заводів проводять содову плавку шлікерів у відбивних або короткобарабанних печах, яка дозволяє отримати високі показники з витягування металів і розділення свинцю і міді. Витягування свинцю в метал складає 92 %, мідь - у штейн і шпейзу 85 %. Широке застосування для плавки шлікерів знайшли електropечі (рис. 1.65). Шлікери плавлять в електropечі із застосуванням як сульфидизатора Na_2SO_4 . Шихту, що складається зі шлікерів, соди, коксикю і сульфату натрію, готують пошарово в спеціальному бункері, з якого подають в піч транспортером.

У піч завантажують також залізний скрап і кварцовий пісок. Температура процесу складає 1100...1300 °C. Продукти плавки: чорновий свинець (97...98 % Pb), штейно-шлаковий розплав (30...45 % Cu; 5...20 % Pb), шпейза (50...60 % Cu, 10...15 % Pb). З шпейзою виводять значну кількість срібла і, особливо, золота. До

переваг плавки шлікерів в електропечі можна віднести невелику кількість пічних газів і низькі втрати з ними свинцю.

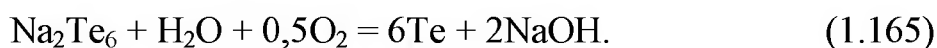


1 - каркас; 2 - льотка для випуску свинцю; 3 - електроди; 4 - газохід; 5 - кесон

Рисунок 1.65 – Електропеч для плавки шлікерів

1.6.5.2 Переробка телурового плаву

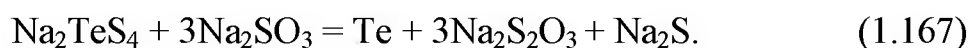
Отримані в промислових умовах плави містять 10...30 % Te, 0,5...1,0 % Se, 50...60 % Pb. Для виділення механічно захопленого свинцю плав переплавляють при 340...370 °С. Виплавлений свинець повертають на знетелуренню, а вторинний плав охолоджують, дроблять і вилуговують у воді при відношенні ж : т = 4 : 1 в чані з механічним перемішуванням. Після вилуговування пульпу фільтрують. Розчин, що містить 20...35 г/л Te у вигляді політелуриду натрію (Na₂Te₆), окисляють повітрям. При цьому виділяється елементний телур:



Кек від вилуговування плаву, що містить 15...30 % Te, вилуговують розчином Na₂S у присутності кисню повітря:



Потім телур з розчину осаджують сульфідом натрію:



Осадження проводять в гумованому чані з механічним пере-

мішуванням при 95...100 °С. Всі метали, окрім телуру, залишаються в розчині.

Осади телуру об'єднують, ретельно промивають гарячою водою і сушать. Отриманий телур чистотою 97...99 % піддають вакуумній дистиляції для подальшого очищення.

1.6.5.3 Переробка миш'яково-сурмяно-олов'янистих рідких лужних плавів

Мета переробки лужних плавів - регенерація реагентів (головним чином, їдкою натру) і витягання миш'яку, сурми і олова. Технологія переробки лужних плавів заснована на різній розчинності арсенатів, антимонатів і станатів натрію у воді і розчинах NaOH при різних температурах.

Залежно від складу лужного плаву застосовують відповідну технологічну схему його переробки. Всі схеми включають операції: грануляція (вилуговування) плаву, охолодження пульпи для отримання осаду важкорозчинної домішки, відстоювання, фільтрація пульпи, упарювання розчинів.

Прикладом може служити технологія переробки плаву, найчастіше вживана в заводській практиці (рис. 1.66). Рідкий лужний плав з ковшу зливають тонким струменем в жолоб, в якому його гранулюють розчином, що містить 280...350 г/л NaOH. Пульпу грануляції з відношенням ж:т=2:1 пропускають через осаджувачі, в яких вловлюють корольки свинцю, і направляють в чан-збірку з мішалками для остаточного розчинення плаву.

Корольки свинцю періодично вивантажують з осаджувальної камери і повертають на рафінування.

Пульпу після вилуговування охолоджують до 25 °С і фільтрують. Фільтрат, що містить NaOH і NaCl, упарюють до концентрації NaOH 680...720 г/л (щільність розчину 1520...1530 кг/м³). Упарений розчин фільтрують від NaCl, охолоджують і повторно фільтрують. Сіль сушать до вмісту вологи 5...6 % і потім направляють в котел для приготування плаву.

Подальше випаровування фільтрату здійснюють в спеціальному котлі в три стадії:

- упарюють до досягнення температури розчину 160 °С, що відповідає

вмісту NaOH - 80 % при розрідженні 82...85 % (залишковий тиск 15...18 кПа);

- розігрівають розчин і упарюють при розрідженні 0,6...0,8 кПа до 270 °С;

- упарюють до 330...350 °С і подають розплавлений луг в котел приготування суміші.

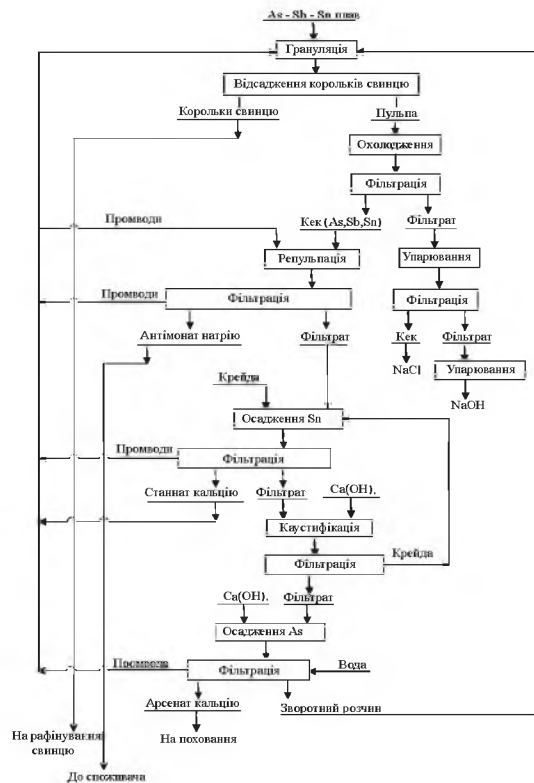


Рисунок 1.66 – Технологічна схема переробки миш'яково-сурмяно-олов'янистих рідких лужних плавів

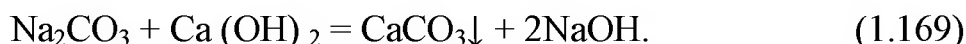
Склад регенованого їдкового натру, %: 85...90 NaOH; 5...10 Na₂CO₃; 3...5 NaCl; до 5 Pb; 0,5...1,5 As. Схема регенерації лугу дозволяє повернути в процес рафінування 90...95 % їдкового натру від заданого у вигляді NaOH і NaNO₃. Осад, що отримано в процесі грануляції плаву, є колективним кеком, що містить натрієві солі миш'яку, сурми і олова. Кек репульпують водою при 80...90 °С протягом 1...2 год. Воду вводять з розрахунком отримання розчину, що містить 120...140 г/л NaOH. Пульпу фільтрують при 80...90 °С. При цьому отримують сурмянний кек, який ретельно промивають, сушать і відправляють на склад. Кек містить, %: 45...47 Sb; 0,5...2,0 As; 0,5...2,0 Pb; 0,2...0,5 Te. Фільтратом є розчин арсенату і станату натрію. При 80...90 °С його перемішують протягом 12 годин з крейдою (CaCO₃), яку задають в 1,5-кратному (за масою) відношенні до олова в розчині. Олово осідає у вигляді важкорозчинно-

го станату кальцію. Після фільтрації пульпи отримують олов'яний кек, що містить, %: до 36 Sn; 0,2...0,5 Pb; 2...4 Sb; 0,4...0,8 As.

З отриманого фільтрату вапном осаджують важкорозчинний арсенат кальцію, для чого розчин розбавляють водою до концентрації NaOH 80 г/л і менш. Паралельно з осадженням миш'яку



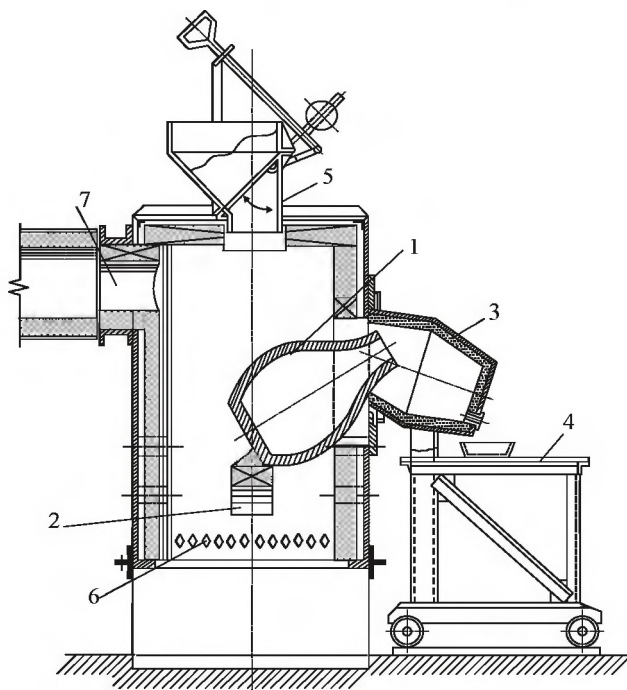
відбувається реакція каустифікації розчину:



Вапняк забруднює миш'яковистий осад, тому при підвищеному вмісті в розчині соди каустифікацію проводять до осадження миш'яку. Кек арсенату кальцію після сушки містить 23...27 % As, до 2,5 % лугів і до 3 % Pb. Кек направляють у відвал на поховання.

1.6.5.4 Переробка сріблястої піни

Технологія переробки сріблястої піни з метою витягання з неї благородних металів і регенерації свинцю і цинку майже на всіх заводах заснована на дистиляції цинку в печах з реторт (рис. 1.67) і подальшого купелювання сріблястого свинцю.

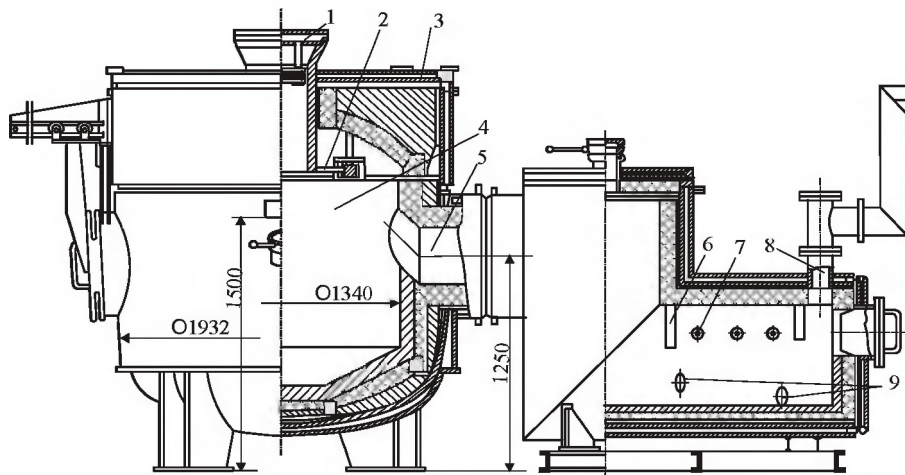


1 – реторта, 2 – опора, 3 – конденсатор, 4 – опора конденсатора; 5 – шлюз для завантаження коксу, 6 – колосники, 7 - газохід
Рисунок 1.67 – Піч для дистиляції сріблястої піни

Процес дистиляції здійснюють періодично в графіто-шамотних ретортах грушевидної форми, що вміщують 700...1600 кг шихти, при 1150...1200 °С. Шихта складається з подрібненої сухої багатої піни і 2...3 % деревного вугілля, що додається для відновлення цинку. До гирла реторти приєднано конденсатор, в якому пари цинку конденсуються в рідкий метал. Отриманий цинк знову відправляють на видалення срібла. В процесі дистиляції цинк відганяється у вигляді пари, а свинець, золото і срібло утворюють сплав (сріблястий свинець), з якого золото і срібло витягують купелюванням. Основні умови для отримання добрих результатів - швидкий нагрів і висока температура печі. В цьому випадку досягається високе витягування цинку в рідкий метал з мінімальним виходом пусьери (частково окисленого цинкового пилу) і дросів. Разом з цинком відганяються теллур, кадмій і невеликі кількості свинцю і благородних металів. Перегонка триває від 6...12 до 21 год. залежно від ємкості реторти і температури процесу. У конденсат зазвичай витягується до 85...88 % Zn, в свинець реторти переходить 90...93 % Pb і стільки ж благородних металів. Вихід дросів складає близько 15 % від маси піни.

Переробка сріблястої піни в ретортних печах має ряд істотних недоліків: періодичність процесу; низька продуктивність; високий вихід проміжних продуктів (додаткові втрати металів); низьке витягування золота і срібла в сріблястий свинець і цинку в конденсат; важка ручна праця. Можливо дистиляцію цинку проводити під вакуумом, при цьому цинк відділяється більш повно, що полегшує подальше купелювання свинцево-срібного сплаву (рис. 1.68). Істотний недолік вакуумного збезцинкування сріблястої піни - його періодичність.

На даний час на свинцевих заводах упроваджено також електротермічний спосіб переробки сріблястої піни. Сріблясту піну з добавкою вуглецю, необхідного для відновлення окисленої частини цинку (близько 1 % коксу до маси піни), завантажують в закриту електропіч, що працює під надмірним тиском 50...100 Па. Температуру в печі підтримують на рівні 1000...1100 °С за рахунок тепла, що виділяється при проходженні електричного струму між електродами, зануреними в штучно наведений шлак.



1 - люк для завантаження піни; 2,7 - електронагрівачі графітові; 3 - кришка; 4 - камера плавильна; 5 - газохід; 6 - конденсатор; 8 - патрубок вакуумний; 9 - отвори для випуску цинку

Рисунок 1.68 – Вакуумна електропеч для відгону цинку з сріблястої піни

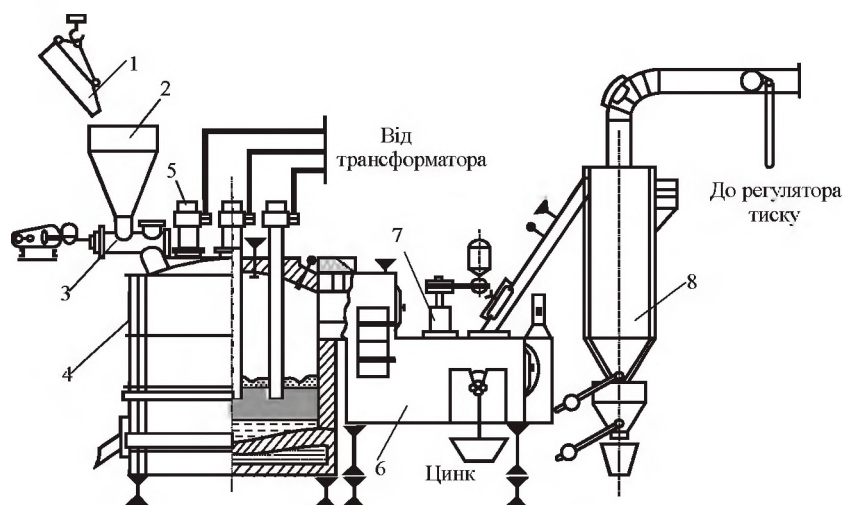
Як шлакоутворюючі компоненти застосовують кварцовий пісок, вапно і технічну кальциновану соду. Зразковий склад шлаку, %: 40 SiO_2 ; 25 CaO ; 25 Na_2O ; до 5 Fe ; 3...4 Zn . При роботі на шлаках такого складу досягаються якнайкращі технологічні показники. Зазвичай шлак міняють не частіше, ніж один раз на місяць.

Свинець витоплюється з піни, утворюючи в печі самостійний шар, розташований під шлаком. У свинці розчиняються золото і срібло. Цинк, що міститься в піні, відганяється, його пара поступає в конденсатор, в якому конденсуються в рідкий метал, що розливається в чушки.

Електротермічна установка для дистиляції сріблястої піни складається з електропечі, конденсатора цинкової пари і пиловловлюючих пристроїв (рис. 1.69). Електропеч - кругла, трифазна, потужністю 400 кВА, має площу поду $2,9 \text{ м}^2$ і висоту пічного простору 1,8 м. Під печі виконано з хромомагнетитової цеглини на шарі вогнетривкого бетону. Внутрішня частина стін футерована хромомагнетитовою цеглиною, зовнішня - шамотною.

Піну, коксик, оборотні продукти і шихту для наведення шлаку подають живильником через отвір в склепінні печі. Пари цинку і гази з печі відводяться в конденсатор, що є прямокутною сталеву камерою, що футерована цеглиною. Конденсатор наповнено на третину рідким цинком з температурою $520 \text{ }^\circ\text{C}$. Через склепіння конденсатора в цинк на глибину 70...100 мм опущений імPELLер, що

обертається із швидкістю 950 хв.^{-1} . Пил і гази з конденсатора поступають в інерційний пиловловлювач і після грубого очищення прямують на тонке очищення.



1 - короб; 2 - бункер; 3 - живильник; 4 - електропіч; 5 - електрод; 6 - конденсатор; 7 - розбризкувач; 8 - пиловловлювач інерційний

Рисунок 1.69 – Установа для електротермічної переробки сріблястої піни

В результаті плавки в печі отримують сріблястий свинець і шлак, в конденсаторі - цинк і дроби, а в інерційному пиловловлювачі - пил.

Сріблястий свинець у міру накопичення виливають у виливниці і направляють на купеляцію. Цинк через поріг зумпфа відливають в 300 кг злиток, що направляється на знесріблення. Дроби, що видаляються з конденсатора один раз на добу, а пил - з інерційного пиловловлювача, завантажують разом з піною в електропіч (вихід дроби і пил складає близько 3 % від маси піни).

Пролав складає 4...5 т піни на 1 м^2 поду печі на добу, витрата електроенергії 500 кВт на годину, електродів 3...5 кг, відновника – до 20 кг на 1 тону.

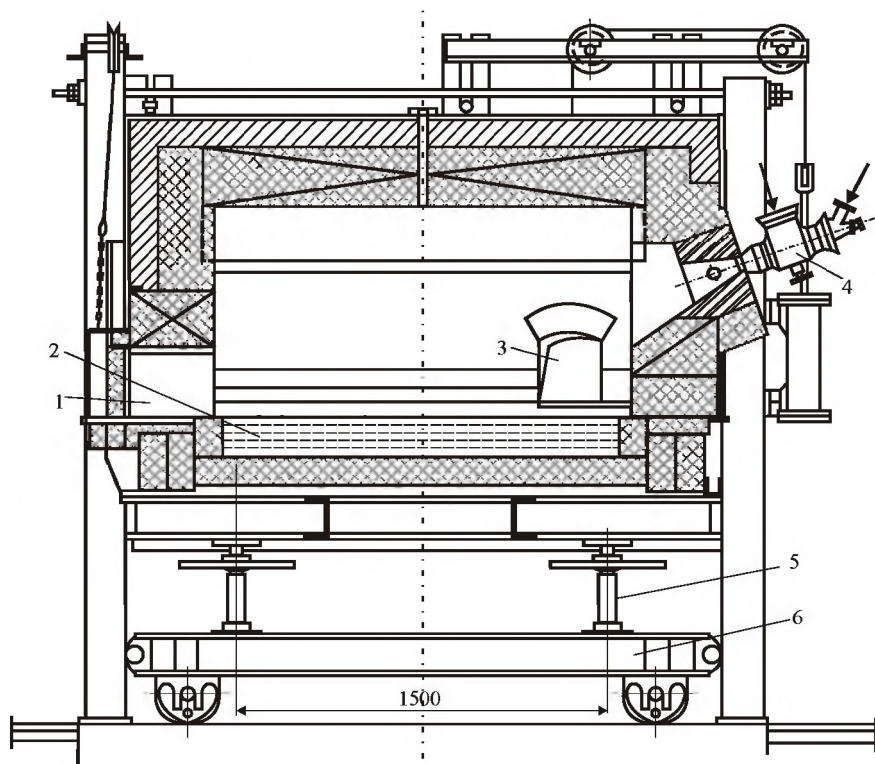
Застосування електротермічного способу переробки піни дозволяє в порівнянні з іншими способами помітно підвищити витягування металів і спростити операцію подальшого купелювання свинцю. Значно спростилася система пиловловлювання у зв'язку з малою кількістю газів, що утворюються. Великі переваги процесу - високий ступінь механізації і автоматизації, велика продуктивність праці і нормальні санітарно-гігієнічні умови праці.

1.6.5.5 Купеляція

Сріблястий свинець, що отримано будь-яким способом, купелюють з метою отримання товарного золото-срібного сплаву.

У основі процесу купеляції, як вже було відмічено, лежить різна спорідненість до кисню благородних металів (золото і срібло), основного металу сплаву - свинцю і металів-домішок, розчинених в сріблястому свинці (Zn, Cd, As, Sb, Te, Se, Cu, Bi).

Процес проводять у відбивній печі (рис. 1.70), що має неглибоку висувну ванну (купіль), при 900...1000 °С.



1 - канал для випуску глету; 2 - купіль; 3 - вікно для завантаження; 4 - пальник; 5 - опора регульована; 6 - візок

Рисунок 1.70 – Піч для купеляції

На поверхню розплавленого свинцю подають струмінь повітря. При цьому свинець окислюється до глету:



Для прискорення процесу використовують повітря, збагачене киснем (до 28 % O₂). Глет з оксидами домішок утворює шлакову фазу. Щоб шлак не закрив поверхню ванни, приймають ряд заходів: рівень металу підтримують постійним шляхом завантаження сріб-

лястого свинцю, глет зганяють з поверхні стислим повітрям. Швидкість сходу глету з поверхні ванни регулюють нахилом передньої частини купелі.

Ванна купелі поступово збагачується сріблом. Після досягнення вмісту срібла 60...70 % завантаження сріблястого свинцю припиняють і приступають до окислення залишків свинцю і рафінування сплаву.

Метали-домішки поступово окислюються повітрям і переходять в шлак (глет) або возгони. Цинк окислюється легко і швидко. Основна кількість його переходить в шлак і небагато - у возгони. Миш'як і сурма легко окислюються до летючих триоксидів і переходять у возгони.

Найбільш благородними з домішок, що видаляються в шлак, є мідь і вісмут, що мають близьку до срібла спорідненість до кисню. Ці домішки окислюються в останню чергу. Ступінь очищення срібла від міді і вісмуту визначається рівновагою реакції



В кінці купелювання до золото-срібного сплаву додають чистий свинець і селітру і підвищують температуру до 1000...1100 °С. Чистий глет, що утворюється, зрушує рівновагу реакції (1.171) у бік видалення з розплаву слідів міді і вісмуту.

Телур утворює з сріблом і золотом міцні інтерметалічні сполуки; його видаляють з сплаву на стадії доведення шляхом неодноразових добавок чистого свинцю і селітри з подальшим окисленням.

Купелювання закінчують досягши вмісту в сплаві $\Sigma(Au+Ag) = 97...99\%$ (метал Доре). Залишки оксидів з поверхні ванни збирають, вводячи у ванну кістяну муку, яка вбирає оксиди. Потім сплав покривають шаром деревного вугілля для відновлення розчиненого в сплаві Ag_2O і після нетривалої витримки (30 хвилин) розливають в нагріті виливниці.

Отримуваний при купелюванні шлак, що є забрудненим глетом, направляють в шахтну плавку або відновлюють до свинцю, пропускаючи його через реактор з розжареним коксом. Відновлений при цьому свинець повертають в рафінувальний цех на знесрі-

блення. Золото-срібний сплав Доре відправляють для подальшої переробки на афінажний завод для отримання Au і Ag чистотою 99,99 %.

1.6.5.6 Переробка вісмуткових дросів

Дроси, що отримуються при рафінуванні свинцю від вісмуту, містять 3...10 % Bi, 80...85 % Pb, а також Ca, Mg, Sb, Cu, трохи благородних металів. Першою операцією переробки дросів є плавка їх при 500...600 °C в суміші з їдким натром. У лужний плав достатньо повно переходять Ca, Mg і Sb. В результаті плавки отримують вісмутковий свинець (10...20 % Bi; 80...90 % Pb).

Вісмутковий свинець з метою розділення свинцю і вісмуту можна переробляти декількома способами.

За першим способом свинець продувають хлором при температурі близько 550 °C. Отримують хлористий свинець і вісмут чистотою 99 %. Проте найчастіше для переробки вісмуткового свинцю застосовують електроліз. З вісмуткового свинцю відливають аноди. Катоди виготовляють з чистого свинцю. Електроліт може бути азотнокислим, кремнефтористоводневим або сульфаміновим. Найбільшого поширення в світовій практиці набув електроліз вісмуткового свинцю в кремнефтористому електроліті (40...45 г/л Pb; 90...100 г/л H_2SiF_6).

Електроліз ведуть при анодній щільності струму 200...220 А/м². Температура електроліту 40...50 °C. В результаті електролізу отримують катодний свинець з вмістом 0,06...0,09 % Bi і анодний шлам, що містить, %: 85...90 Bi, 1...5 Pb; 0,1...0,5 Cu; 0,1...0,2 Ag;. Катодний свинець направляють на рафінування, а шлам переробляють для отримання металевого вісмуту.

На більшості заводів анодні шлами переробляють за пірометалургійною схемою, що включає наступні основні операції:

- плавка підсушених шлаків у відбивній або трубчастій печі при 800 °C з добавкою 2...4 % вугілля і лугу; в результаті плавки отримують металевий чорновий вісмут, шлак з вмістом вісмуту 0,01...0,05 % і пил;
- рафінування чорнового вісмуту;
- переробка шлаків лужної плавки і шлаків від рафінування чорнового вісмуту шляхом відновної плавки при 1000...1100 °C з добавкою 5...16 % вугілля і 2...3 % сірки або піритового концентрату.

При цьому отримують чорновий вісмут або вісмутувий свинець і вторинний шлак, що направляється в шахтну плавку. Витягування вісмуту з шлаків в чорновий метал складає 90...95 %.

Основними домішками в чорновому вісмуті є свинець, мідь, сурма, миш'як, срібло, олово, цинк, сірка. Для рафінування чорного вісмуту в основному використовують пірометалургійну технологію.

Видалення міді проводять ліквациєю при повільному охолодженні розплавленого вісмуту до 500 °С. Більш глибоко виділяють з вісмуту мідь сіркою. Сірку вмішують у вісмут при 300 °С, а потім нагрівають метал до 420 °С і видаляють сульфідні знімання.

Часткове очищення вісмуту від свинцю відбувається при знемідненні. Для тоншого очищення вісмуту від свинцю розплав продувають хлором при 500...550 °С. Хлористий свинець спливає на поверхню металевого вісмуту.

Сурму, миш'як, олово і телур видаляють шляхом продування вісмуту повітрям під шаром їдкого натру при 500...600 °С або шляхом обробки вісмуту сумішшю їдкого натру і селітри.

Від срібла вісмут очищають металевим цинком. Цинк вмішують при 500 °С, сріблясту піну знімають при 300 °С. Цинк, вміст якого після знесріблення досягає 4 %, можна видалити продуванням розплав хлором, обробкою хлористим свинцем або їдким натром.

1.6.5.7 Переробка шламу електролітичного рафінування свинцю

У електролітному шламі концентруються практично всі домішки, що містяться в чорновому свинці. Спосіб переробки шламу залежить від його складу, який за металами коливається в наступних діапазонах, %: Pb – 15...23, Bi – 1,5...14, Sb – 35...50, As – 4...16, Cu – 0,5...5, Ag – 3...12, Au – 0,002...0,010.

Мета переробки шламу - витягування в самостійні продукти благородних металів (золота і срібла), вісмуту і сурми. Принципова технологічна схема переробки шламу приведена на рис. 1.71. Висушений шлак плавлять у відбивній або короткобарабанній печі з невеликою добавкою вугілля. Отримують сплав металів і шлак, що містить сполуки сурми і миш'яку. Летючі триоксиди сурми, миш'яку

і частково свинець уловлюють з пічних газів і переробляють разом зі шлаком.

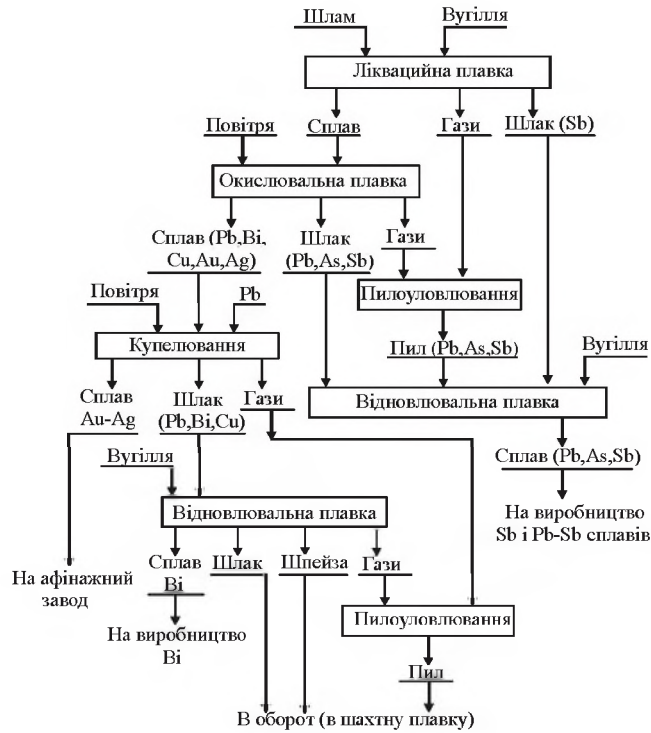


Рисунок 1.71 – Принципова технологічна схема переробки шламу електролітичного рафінування свинцю

Сплав металів піддають окислювальній плавці у відбивній печі або в горизонтальних конвертерах. Домішки окислюються селективно в наступному порядку: As, Sb, Pb, Bi, Cu. Процес проводять до початку окислення свинцю і утворення глету. Гази, що відходять, містять велику кількість миш'яку і сурми. Уловлений з газів піл йде на витягання сурми.

В ході плавки отримують свинцево-вісмутовий сплав, що містить благородні метали, а також свинцево-миш'яково-сурмяний шлак. Сплав купелюють і отримують золото-срібний сплав (метал Доре), з якого потім витягують товарне золото і срібло, а також вісмутовий шлак (глет). Шлак відновлюють у відбивній печі з добавкою 5 % вугілля і отримують три продукти: свинцево-вісмутовий сплав, в який переходять також срібло і золото; шпейзу (або штейн) і шлак, що практично не містить срібла. Сплав залежно від складу сировини містить, %: 25...45 Bi; 50...60 Pb; 1...2 Ag; 0,5...1,0 Cu; 1...2 Sb. Технологія подальшої переробки цього сплаву залежить від вмісту вісмуту. Бідніші сплави піддають електролізу в кремнеф-

тористоводневному електроліті (після попереднього знесріблення). Багатий вісмутом сплав рафінують вогняним способом шляхом послідовного видалення міді (добавкою сірки), сурми (обробкою сумішшю NaOH і NaNO₃), срібла (добавкою цинку), цинку і свинцю. Останні дві домішки видаляють хлором, а потім їдким натром. Отримують вісмут, що містить понад 99,99 % Ві. Витягування вісмуту з шламу складає 90...91 %.

Шлаки і пил ликваційної і окислювальної плавок містять від 35 до 50 % Sb. Для її витягання проводять відновну плавку цих продуктів спільно з лужними зніманнями від переплавлення катодів. В результаті отримують сурмянистий свинець, що містить 15...35 % Sb і 1...5 % As з домішками міді, вісмуту і срібла. При невеликому вмісті миш'яку сурм'янистий свинець розбавляють чистим свинцем і отримують товарний сурм'янистий свинець з різним вмістом сурми. При великому вмісті миш'яку проводять рафінування від миш'яку їдким натром при 500...600 °С.

При електролізі відрафінованого і знесрібленого свинцю, що містить тільки вісмут, отримують шлами з високим вмістом вісмуту. Цей шлам після промивки переплавляють і відливають в аноди, які направляють на електроліз з метою отримання чистого вісмуту.

На закінчення зазначимо, що переробка проміжних продуктів рафінування чорного свинцю дозволяє значно підвищити витягування свинцю на заводі (на 5...6 %), підвищити комплексність використання металургійної сировини, перевести цінні домішки свинцю в товарну продукцію, регенерувати дорогі реагенти, вивести з технологічної схеми шкідливі домішки. У табл. 1.11 наведено розподіл основних металів-домішок у продуктах вогняного рафінування свинцю.

Таблиця 1.11 – Витягування домішок при вогняному рафінуванні свинцю, %

| Продукт | Cu | Sb | As | Bi | Ag | Au |
|-----------------------|------|------|------|------|------|-----|
| Рафінований свинець | – | – | – | 4,0 | 0,5 | – |
| Елементний вісмут | – | – | – | 87,8 | – | – |
| Антимонат натрію | – | 90,0 | – | – | – | – |
| Золото-срібний сплав | – | – | – | – | 97,0 | 0,3 |
| Товарний штейн | 95,0 | 0,5 | 6,0 | – | 1,8 | – |
| Шлак печі знеміднення | 4,3 | 1,0 | 2,0 | – | – | – |
| Пил печі знеміднення | 0,2 | – | – | – | – | 1,7 |
| Втрати | 0,5 | 8,5 | 27,0 | 8,2 | 0,7 | – |

1.7 Сучасні технології і устаткування для переробки свинцевої сировини

Посилювання вимог по захисту навколишнього середовища сприяє подальшій відмові ряду компаній від використання агломераційних машин в комплексі з шахтними печами при виплавці свинцю і розробці і комерціалізації нових плавильних технологій безпосереднього одержання свинцю з концентратів.

У 1970 р. до 90 % свинцю в світі вироблялося за схемою «агломерація-плавка» в звичайних шахтних печах або в шахтних печах Imperial Smelting (ISF). До 2003 р. частка цих процесів в переробці рудної свинцевої сировини знизилася до 63 % (у шахтних печах – 51 %, ISF – 12 %).

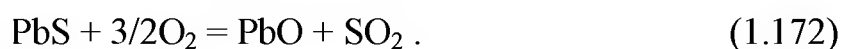
Процеси прямої виплавки свинцю мають ряд переваг перед традиційною шахтною плавкою і плавкою в печах ISF:

- виключення операції агломерації з великим потоком оборотних матеріалів і викидів в навколишнє середовище;
- виключення або зменшення потреби в коксі;
- зниження витрати палива за рахунок використання тепла екзотермічних реакцій окислення;
- можливість використання дуття, збагаченого киснем, і отримання багатих за SO₂ газів.

1.7.1 Теоретичні і технологічні передумови прямого одержання свинцю

Характеристики будь-якого процесу виплавки свинцю визначаються відношенням «кисень : сірка». Продукти, що отримуються при окисленні PbS в різних плавильних процесах, можуть бути визначені з діаграми рівноваги (рис. 1.72).

При звичайному випалі, коли свинцевий концентрат обпалюється «намертво», кінцевою сполукою свинцю є PbO, що отримується за реакцією:



Обмежуючи притоку кисню, можна при частковому окисленні отримати металевий свинець навіть в атмосфері чистого діоксиду сірки при достатньо низькому парціальному тиску кисню.



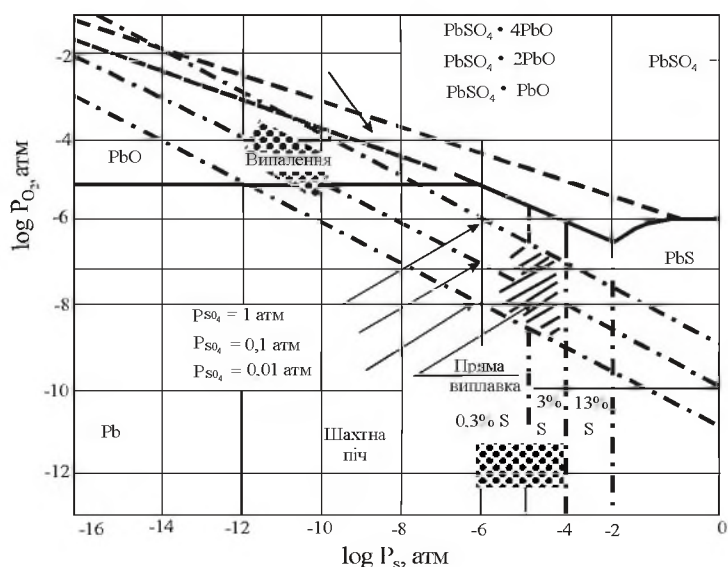


Рисунок 1.72 – Діаграма рівноваги в системі Pb-S-O при температурі 1200 °C

З рис. 1.72 видно, що свинець при температурі 1200 °C є стабільною фазою навіть в атмосфері чистого двооксиду сірки при достатньо низькому парціальному тиску кисню.

Зі зменшенням температури умови стабільності металевого свинцю більш обмежені. Так, при температурі 800 °C він перетворюється на сульфат свинцю навіть при парціальному тиску SO_2 , близько 1 КПа. Чорновий свинець, що утворений за реакцією (1.173), буде містити деяку кількість сірки і знаходитися в рівновазі зі шлаком, що містить PbO, рівень концентрації якого залежить від складу шлаку і окислювального потенціалу газової фази. Шлак також міститиме деяку кількість захопленого металу.

У процесах прямої виплавки свинцю шлаки з низьким вмістом свинцю, що потребують низького окислювального потенціалу, можуть бути отримані тільки при виробництві високосірчастого чорнового свинцю (2...3 % S).

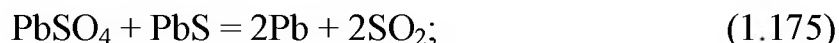
У шахтній печі відвальні шлаки з низьким вмістом свинцю виходять в результаті використання коксу, що забезпечує сильно відновлювальну атмосферу.

Реакція (1.173) - це сумарна реакція. Локальне окислення може йти за реакцією (1.172) або за реакцією:

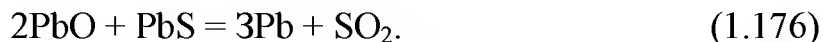


При температурі 1200 °C PbO і PbSO₄ збираються в шлаковій

фазі, але, навіть через значний час, відновлюються сірою сульфіду в чорновому свинці:



та



Ці обпалювальні реакції є основою на даний час застарілого горнового процесу. Сучасні процеси прямої виплавки свинцю основані на інтенсифікації старого методу реакційної плавки з одночасним протіканням реакцій (1.172)...(1.176) при високій температурі в одному агрегаті.

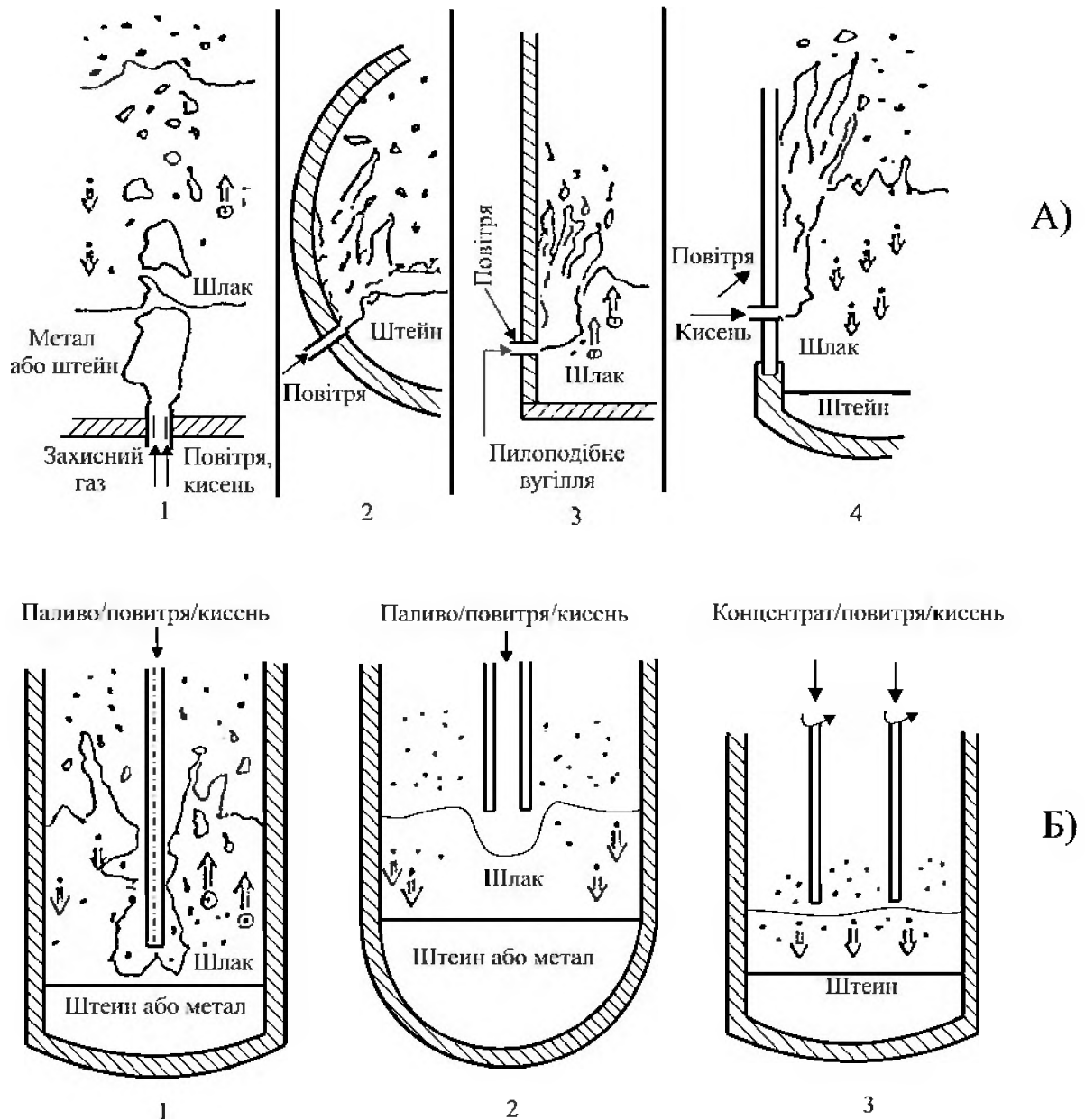
Умовно процеси прямої виплавки свинцю можна підрозділити на дві основні групи:

- процеси, що протікають в об'ємі печі;
- процеси, що протікають в розплавленій ванні.

На рис. 1.73 наведені схеми реакторів, що діють за такими принципами. До перших відносяться зважена плавка у зваженому стані (ПЗС) свинцевих концентратів за схемою фірми Outokumpu і технологія КИВЦЕТ, що включає плавку концентратів кольорових металів з використанням кисневого дуття в печі, аналогічній печі фірми Outokumpu, з використанням трьохелектродної пічної зони для збіднення шлаку між реакційною шахтою і аптейком. Переробка концентратів за цими технологіями вимагає попередньої глибокої сушки концентрату до залишкової вологості < 1 %. Отримуваний чорновий свинець до збіднення містить ~ 2 % сірки. Крім того, при впровадженні технології КИВЦЕТ вимушені були відмовитися від первинної концепції отримання в електропечі за високо відновних умов пари цинку з подальшим їх уловлюванням в зрошуваному конденсаторі, та використовувати окислення пари і отримувати оксидні возгони з подальшою їх переробкою.

Короткий опис умов протікання процесів у ваннах різних агрегатів наведено в табл. 1.12. Очевидно, що якнайкращі умови для протікання реакцій створюються в агрегатах з пневматичною інжекцією дуття.

До 2005 року з нових технологій для свинцю в промисловості реалізовані наступні.



А - реактори з пневматичною інжекцією через фурму-сопло: 1- фурми-сопла з дуттям знизу; 2 - дуття збоку (розріз фурми горизонтального конвертера); 3 - дуття збоку (розріз фурми фьюмінг-установки); 4 - дуття збоку (розріз фурми при плавці в розплаві);

Б - реактори з пневматичною інжекцією через вертикальні фурми: 1 - вертикальна фурма, занурена через верх печі (SIROSMELT); 2 - вертикальна фурма, введена у піч через верх (CONTOP WUTH); 3 - вертикальна фурма, введена в піч зверху (MITSUBISHI)

Рисунок 1.73 – Схеми різних типів реакторів

QSL-конвертер - є довгою циліндровою судиною, яка може обертатися навколо своєї осі. Агломерована шихта завантажується зверху в плавильну зону, куди знизу разом з азотом і паром води через фурму-сопло подають кисень.

Таблиця 1.12 – Умови плавки в різних агрегатах

| | |
|--|--|
| Відбивна піч | Незначне перемішування ванни. Окислення на поверхні, повільні реакції. Плавлення і реагування тільки протягом плавки |
| Електропіч | Слабке конвективне перемішування ванни. На поверхні сильно відновні умови під час протікання реакцій. Електроди також є відновником. Слабке реагування з ванною |
| Піч, що обертається (вельц-піч, короткобарбанна) | Обертання приводить до деякого перемішування ванни, що сприяє протіканню реакцій між фазами, такими як метал і шлак. Для рідкого шлаку просте вмішування вугілля на поверхні шлаку дає дуже слабке реагування з ванною |
| Застосування інжекційних фурм – сопел (конвертер, фьюмінг-піч, Noranda-реактор, QSL, піч Ванюкова) | Можливі окислювальні, нейтральні і відновні умови і зміни їх з часом. Швидке реагування і хороше змішення вище фурм. Незначне змішення і слабке реагування нижче фурм (з боку введення фурми) і на значній відстані від зони барботажу ванни |
| Піч з верхнім дуттям (Contop, Mitsubishi) | Можливі окислювальні, нейтральні або відновні умови. Взаємодія інжектуюмого матеріалу і ванни залежно від положення струменя по відношенню до ванни, яке не завжди легко визначити, особливо з фурмами, що витрачаються. Реакції між двома фазами у ванні не швидкі, оскільки незначне перемішування. Проблеми у формуванні магнетиту і в'язких шлаків при окисленні на залізо-силікатні шлаки |
| Конвертер, що обертається, з верхнім дуттям (Калдо) | Можливі окислювальні, нейтральні або відновні умови. Перемішування ванни контролюється швидкістю обертання. Може досягатися як швидке реагування між фазами у ванні, так і повільне. Проблема - утворення магнетиту під час шлакування і в'язкі шлаки |
| Sirosmelt (TSL-печі з фурмою, що занурюється у розплав зверху) | Можливі окислювальні, нейтральні або відновні умови, але вони можуть бути різні в різних зонах реактору. Положення фурми пристосовується для перемішування або відсутності перемішування фаз у ванні. Допалювання газів контролюється |

Для збіднення шлаку у відновну зону, що відокремлена від плавильної зони перегородкою, інжектуються пилоподібне вугілля. За даними 2006 року, в світі працювали дві печі QSL - в Stolberg

(Німеччина) і Onsan (Корея). Процес КИВЦЕТ на даний час застосовано на заводах в Portovesme (Італія) і Teck Cominco Metals Ltd's (Канада). В шихті міститься до 30...70 % вторинної сировини, перш за все свинцеві кеки цинкових заводів.

Kaldo-піч, або так званий конвертер, що обертається навколо довгої осі з верхнім дуттям (TBRC). Висушені концентрати разом з флюсами пневматично подаються в зону плавлення печі. Подача здійснюється через гирло за допомогою вертикальної фурми. На стадії відновлення в піч додається кокс. За даними 2008 року працюють три реактори: конвертер 11 м³ на заводі Boliden's Ronskor, Швеція; конвертер 13 м³ в Ірані і піч Калдо - в Китаї для виплавки зі свинцевих концентратів ~50 тис. т свинцю на рік.

TSL-технологія (Top submerged lance) - плавка в печі з зануреною вертикальною фурмою. У момент створення технологія була названа Sirosmelt і піч була вертикальною футерованою судиною з отвором зверху, через яке завантажувалася відносно непідготовлена сировина і через нього ж відводилися гази. Паливо і повітря (з киснем) інжектуються в шар розплавленого шлаку за допомогою вертикальної фурми, щоб забезпечити занурене спалювання. Для охолодження фурми використовувався внутрішній потік повітря. За рахунок обтікання відбувається відбір тепла від фурми, при цьому забезпечується утворення на фурмі захисної плівки шлаку, що остигнув. Дана технологія в 80 роках ХХ сторіччя ліцензована двома компаніями: Mount Isa Mines, тепер Xstrata Technologies, яка назвала свої розробки Isasmelt, і Ausmelt Ltd, створеною розробником процесу J.M. Floyd із співробітниками і впроваджувальною своєю технологією як Ausmelt Technology. Пізніше Floyd ввів термін TSL (плавка з зануреною фурмою), як об'єднуючий дві технології, що вийшли з початкової Sirosmelt-технології. Обидві технології розвиваються, демонструючи значні конструкторські відмінності. За даними 2008 року в свинцевій підгалузі за технологією Ausmelt працюють два заводи: Metaleurop, (Німеччина) і Hindustan Zinc (Індія), що переробляють свинцеві концентрати або концентрати в суміші з матеріалами від оброблення батарей, дві печі компанії Korea Zinc, в яких отримують чорновий свинець і возгони свинцю з вторинної свинцевої сировини, п'ять печей тієї ж компанії, в яких отримують

цинк і свинець - цинкові возгони з шлаків і кеків вилуговування, і дві печі компанії Mitsui, використовувані для збіднення свинецьвмістних шлаків. За технологією Isasmelt отримують свинець на заводах в Китаї (Yunnan Metallurgical Group) з концентратів і в Малайзії (Metal Reclamation Industries) з відпрацьованих акумуляторів.

SKS-процес (Shuikoushan - свинцева плавка), що становить конкуренцію технології TSL; у момент свого створення він описувався як плавильна секція QSL-реактору. На період 2005 року працювали за цією технологією, принаймні, два заводи в Китаї і повідомлялося про подальше проектування нових плавильних потужностей. Ймовірно, для збіднення шлаку використовуються шахтні печі.

У достатньо крупному масштабі перевірено, але не реалізовано ще дві технології: KLS-плавка свинецьвмістних сульфатних матеріалів, подібна до безперервної мідної плавки в Mitsubishi-процесі, і плавка свинцевої сировини в печі фірми Outokumpu.

Всі вказані процеси включають пряму плавку свинцевих концентратів і значної кількості вторинної сировини з отриманням при цьому чорного свинцю, бідного або багатого свинцем шлаку, SO₂ для виробництва сірчаної кислоти.

На рис. 1.73 схематично показано, як відбувається подача через фурму інжектуємого матеріалу і напрям газових потоків. Система з вертикальною фурмою, що занурена через верх печі в розплав, як видно, є єдиною; вона повністю контролює перемішування розплаву в печі і забезпечує велику гнучкість у виборі умов проведення процесу. Система з зануреною вертикальною фурмою має переваги перед іншими тому, що точка інжекції віддалена від стін і вся ванна знаходиться при одній і тій же температурі. Інжекція через фурми-сопла приводить до певних проблем з футеровкою з-за несприятливих умов її роботи в місцях, прилеглих до фурм, а при інжекції через фурми, введені зверху, найбільш гаряча область розплаву знаходиться далеко від стін.

У технології TSL використовуються стаціонарні печі і можливе застосування зовнішнього охолодження, щоб продовжити термін служби футеровки, тоді як в печах, що обертаються, тривалість роботи футеровки визначається лише властивостями самого матеріалу.

Вертикальна фурма в процесі роботи покривається захисним шаром замерзлого шлаку і тому не руйнується в процесі плавки. Елементом, що зношується, є тільки наконечник фурми. Заміна наконечників фурм в TSL-печі легко здійснюється з малими тимчасовими витратами, тоді як фурми-сопла ремонтуються при повному розбиранні реактору або при частковому зниженні рівня розплаву в печі із значними витратами часу.

Наступною важливою перевагою плавки матеріалів в печі з зануреною фурмою (TSL-технологія) є можливість переробки сировинних матеріалів широкого діапазону без попередньої підготовки і сушки. Крім того, можна плавити від роздроблених руд крупністю 20...30 мм до шлаків і тонко подроблених концентратів, що вдуваються в піч через фурму. Також не обмежують застосування технології такі параметри, як вологість матеріалів, що поступають на переробку, і їх тип (окислена або сульфідна сировина). Можливе використання будь-якого виду палива (тверде, рідке, газоподібне).

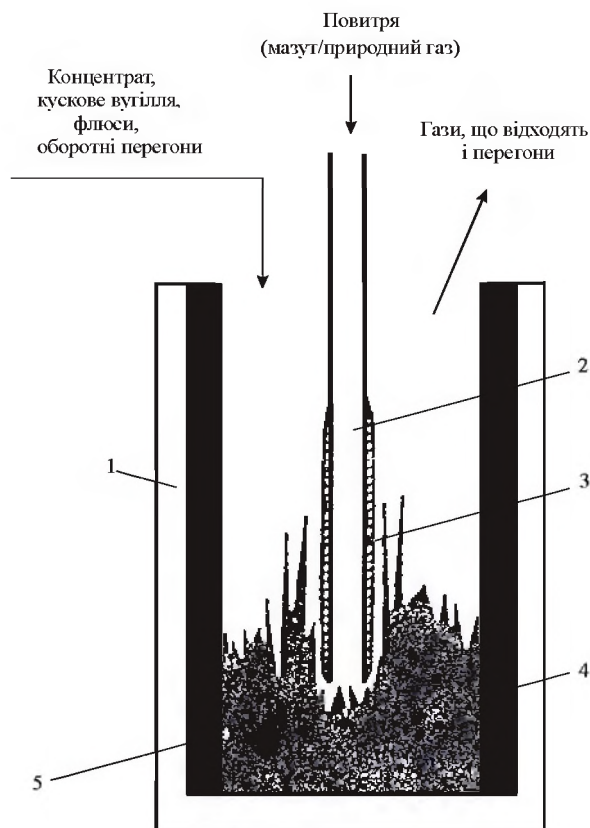
Все це, разом з простотою конструкції печі, дозволяє будувати заводи з нижчими капітальними витратами в порівнянні з заводами, що використовують інші технології зі складними пічними агрегатами. Крім того, гарантуються низькі експлуатаційні витрати, оскільки TSL-технологія особливо стійка до варіацій процесу і легко управляється переміщенням фурми, що вводиться зверху, і зміною співвідношення дуття : шихта. А обмеження емісії від печі за рахунок малих розмірів її отворів і їх ущільнення, а також отримання безпечного стабільного шлаку дозволяє віднести плавку в TSL-печі до екологічно чистого процесу.

1.7.2 Технології TSL, Ausmelt і Isasmelt

Для TSL-технології всі основні процеси (розплавлення сировини, перенесення енергії, реакції і первинне спалювання) відбуваються в шлаковому розплаві. Схематично піч показана на рис. 1.74. Основними особливостями конструкції печі є:

- фурма, що занурюється і покрита захисним шаром застиглої шлаку;
- циліндровий корпус, футерований зсередини огнеупором (може охолоджуватися водою);
- введення технологічних газів і повітря (можна збагаченого киснем) через фурму безпосередньо в розплавлену ванну;

- завантаження пилоподібного або укрупненого матеріалу, що переробляється, флюсів, відновника у ванну через вікно у склепінні печі або через спеціальну фурму;
- спалювання летючих і горючих компонентів над ванною в газовому просторі печі;
- злив металу і шлаку через сифон або льотки.



1 - агрегат стаціонарний футерований; 2 - фурма , що занурюється; 3 - захисний шар застиглого шлаку; 4 - ванна шлакова, що інтенсивно перемішується; 5 - продукти розплавлені (періодично або безперервно зливаються)

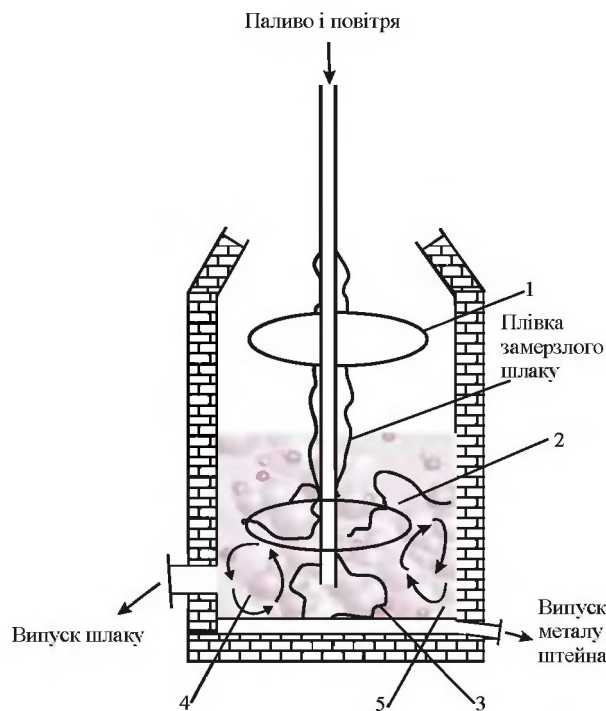
Рисунок 1.74 – Схема роботи печі SIROSMELT

«Серцем» технології є вертикально підвішена фурма, занурена в розплавлену ванну. Технологічні гази (повітря і кисень) і паливо вдуваються через фурму. Паливо спалюється у кінчика фурми для розігрівання печі. При вдуванні технологічних газів шлак добре перемішується. Контрольований вихровий рух технологічного повітря у фурмі, що забезпечується внутрішніми турбулізаторами потоків, достатньо інтенсивно охолоджує зовнішню трубу фурми для твердіння шлакового шару на її поверхні. Твердий шлаковий шар захищає фурму від руйнування в сильно агресивному середовищі. Подібно до традиційних дуттєвих фурм ця фурма дозує технологіч-

ний газ в середу реакції (в даному випадку – у шлак), але вона, на відміну від дуттєвої фурми, не «заростає» і не стимулює знос фурменного поясу. Фурми не витрачаються, проте наконечники зношуються і їх треба періодично міняти. Фурми також забезпечені спеціальним пристроєм регулювання потоку, що контролює кількість повітря для догорання летючих речовин і металів. Тепло, що утворюється, частково (до 40 %) повертається в процес із сплесками з шлакової ванни.

Як видно з рис. 1.75, в печі є різні зони, і це можна використувати для контролю за протіканням реакцій:

- на кінці фурми здійснюється спалювання палива і відбуваються процеси, що включають інжектування матеріалу і розбризкування ванни;
- зверху поверхні розплаву протікають реакції між відновником (вугіллям) або сировинними матеріалами і ванною;
- на дні печі зазвичай знаходиться зона покою, де метал або штейн, що осаджуються, акумулюються. Для реагування останнього фурма у ванні заглиблюється, щоб турбулізувати цю зону і збільшити швидкість реагування;
- над ванною протікають реакції в газовій фазі, такі як спалювання летючих, CO і т.д.;
- зона завихрення газу, де йдуть реакції між газами, що спалюють, і шлаковою ванною.



1 - зона спалювання летючих; 2 - зона плавки і відновлення; 3 - зона спалювання і окислення; 4 - зона завихрення; 5 - зона покою

Рисунок 1.75 – Зони в печі SIROSMELT

Основні реакційні процеси відбуваються на кінці фурми і на поверхні шлаку. Умови в цих місцях можуть бути окислювальними, нейтральними або відновними і можливість контролю кисневого потенціалу забезпечує гнучкість процесу і необхідний ступінь витягання металу. Головна перевага даної технології полягає в інтенсивному перемішуванні матеріалу в печі, що приводить до швидкого протікання реакцій і забезпечує велику продуктивність печі по відношенню до її малого розміру.

Повний цикл переробки свинцевих матеріалів за цією технологією включає декілька стадій: спочатку плавка з виробництвом чорнового свинцю і багатого шлаку, потім відновне збагачення шлаку від свинцю і в кінці, при необхідності, у разі переробки багатой за цинком початкової сировини проводять фьюмінгування з відгодом цинку і залишкових кількостей свинцю (рис. 1.76).

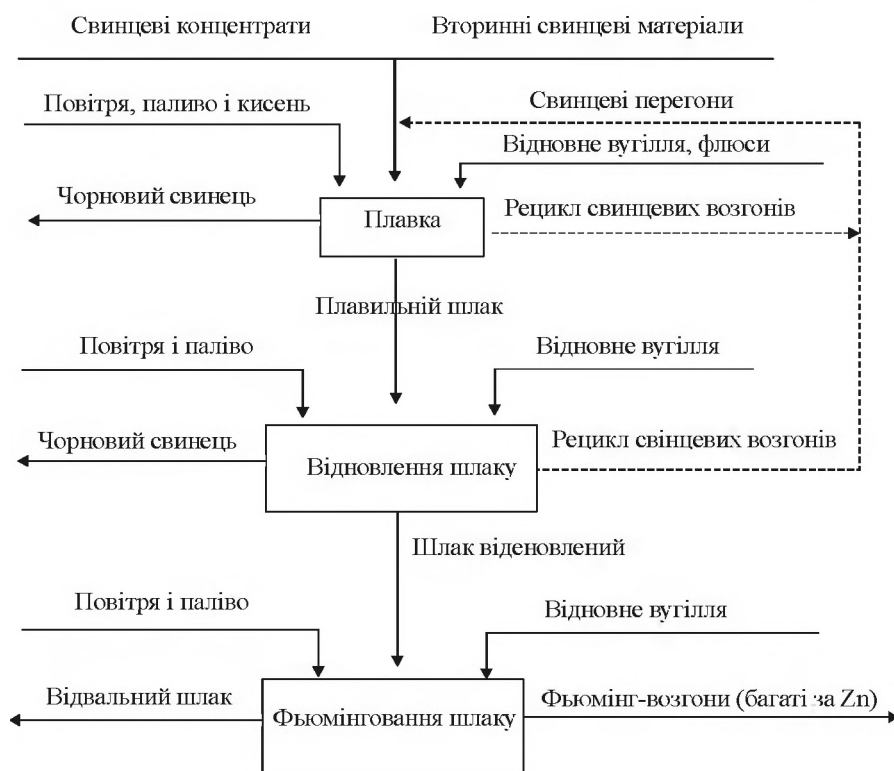
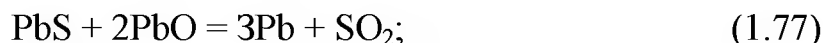
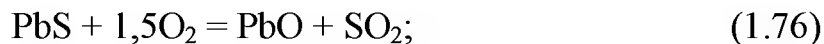


Рисунок 1.76 – Технологічна схема SIROSMELT переробки свинцевих матеріалів

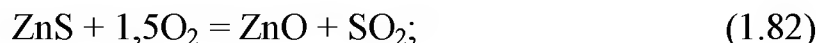
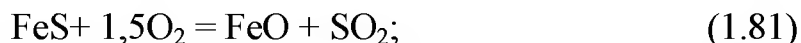
Кожна стадія складається з ряду окислювальних і відновних реакцій, в яких сульфід, сульфат і оксид свинцю відновлюються до металевого. Як вже наголошувалося, піч працює у відновному, нейтральному або окислювальному режимі залежно від вмісту окремих

сполук свинцю в матеріалі, що поступає. Процес регулюється шляхом зміни співвідношення шихти і відновника і/або палива і кисню.

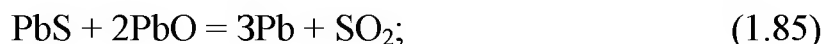
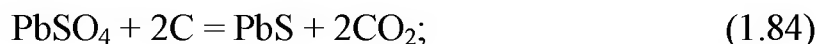
Основні реакції першої стадії плавки при переробці концентратів:



Крім того, окислюються шлакоутворюючі компоненти (Zn, Fe), переходячи у вигляді оксидів або силікатів в шлак, не відновлюючись за даних умов:



Переробка окислених матеріалів проводиться в слабо відновних умовах з додаванням вугілля як відновника:



Суміш оксидних, сульфатних і сульфідних матеріалів залежно від складу шихти вимагає при плавці відновних або окислювальних умов. При цьому в результаті процесу плавлення виходить більше возгонів і багатий сірчистий чорновий свинець.

Багатий шлак першої стадії (плавки), що містить 30...50 % свинцю, має низьку температуру плавлення, у зв'язку з чим концентрати і вторинну свинцеву сировину завантажують при температурі 950...1100 °С. Ступінь витягування свинцю в чорновий метал скла-

дає 40...80 % і залежить в основному від початкового вмісту свинцю в сировині. Основна реакція другої стадії (збіднення шлаку):



На стадії збіднення у ванну для підтримки низького кисневого потенціалу (на рівні $10^{-5} \dots 10^{-6}$ Па) завантажується відновник, найчастіше вугілля.

При подачі дрібного вугілля (фракція –12 мм) на ванну розплавленого шлаку і при співвідношенні вугілля:повітря рівному 0,333, вміст свинцю знижується до 2...5 %. Це відбувається за рахунок забезпечення належного контакту відновника зі шлаком. Проте, процес відновлення свинцю з шлаку в умовах інжекції відновника через фурму протікає швидше, ніж при добавці кускового вугілля.

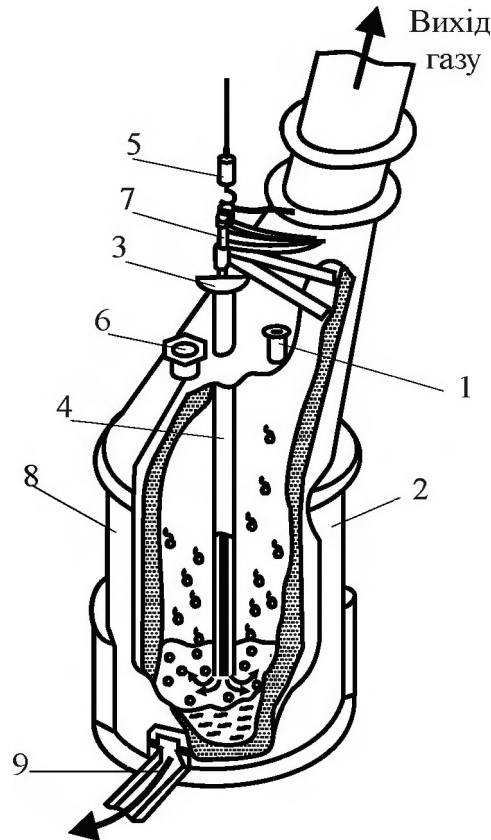
Оксид свинцю в шлаку відновлюється з отриманням чорного металу, свинецьвмістних возгонів і збідненого шлаку, що містить не більше 5 % свинцю (як правило, <3 %). Для підтримки шлаку в рідкому стані температура печі на цій стадії доводиться до 1200...1250 °С.

У разі присутності значних кількостей цинку в отримуваних шлаках (при переробці техногенні вторинної свинецьвмістної або рудної сировини), а також необхідності глибокого очищення шлаку від свинцю може бути проведена ще одна стадія відновного збіднення (фьюмінгування) при температурі 1300...1350 °С з отриманням свинцю і цинку у возгонах. Жорсткіше значення redox - потенціалу, рівне 10^{-7} Па, при фьюмінгуванні підтримується введенням додаткової кількості відновника.

Проте з економічних міркувань жоден з заводів, що застосовують технологію плавки з фурмою, що занурюється, не використовує фьюмінгування шлаків як частину процесу витягання свинцю. Вони розглядають його тільки як окремий технологічний процес. Залежно від масштабу переробки і маркетингу ринку вказані стадії TSL-технології можуть виконуватися в одній або послідовно розташованих декількох печах, в останньому випадку шлак безперервно перетікає з однієї печі в іншу. Чорновий свинець може виводитися безперервно протягом плавки або періодично. Возгони

повертаються в піч разом з початковою сировиною. Як указувалося вище, TSL-технологія успішно реалізується в промисловому масштабі двома компаніями - Isasmelt і Ausmelt.

Не дивлячись на загальне походження, технології Isasmelt і Ausmelt розвиваються з проявом різних конструкторських і технологічних рішень. Розрізи печей представлені на рис. 1.77 і рис. 1.78.

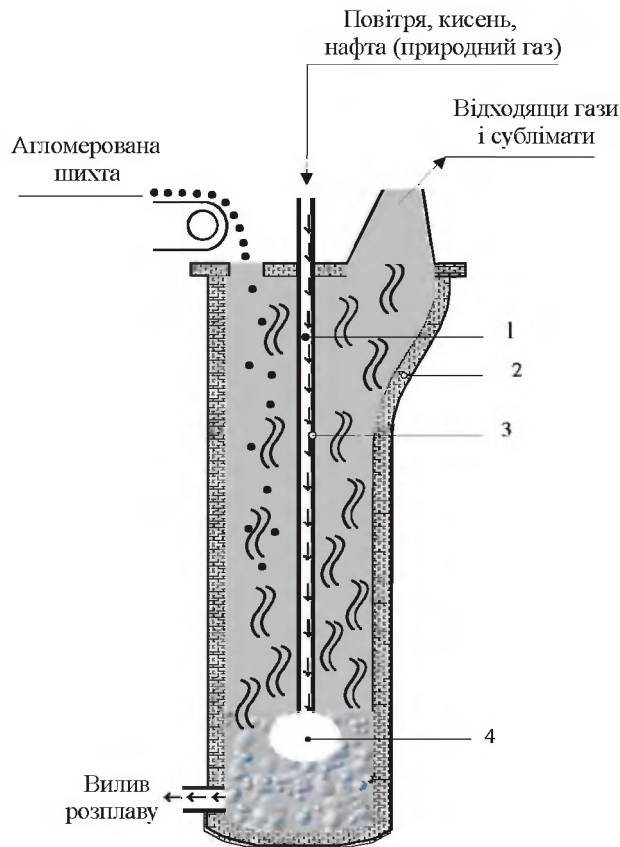


1 - отвір для контролю і відбору проб; 2 - цеглина вогнетривка; 3 - отвір для введення фурми; 4-фурма металева; 5 - підйомник фурми; 6 - отвір для завантаження матеріалів; 7 - пристрій для подачі палива/повітря або кисню; 8 - охолодження водяне; 9 - шпур для випуску з печі розплаву

Рисунок 1.77 – Розріз печі Ausmelt

В той час, як за технологіями Siros melt і Ausmelt вихровий рух повітря, що поступає для горіння, передається до охолодженого наконечника фурми, в технології Isasmelt застосовується вихрова пластина, яка управляється при значно нижчому тиску повітря, чим спіральні газові завихрювачі, що використовуються у фурмі Ausmelt. Як результат, конструкція Isasmelt генерує меншу радіальну швидкість і інжектуємі гази мають тенденцію до утворення більшої кількості завихрень, чим у випадку фурми Ausmelt. Це приводить до створення в печі Isasmelt великої кількості вертикальних

сплесків, тоді як в печі Ausmelt генеруються сплески з радіальною компонентою. Різні види сплесків міняють профіль зносу футеровки, що обумовлює велику висоту печі Isasmelt, щоб перешкоджати акумуляції сплесків шлаку навколо отворів в склепінні. Взагалі, печі Isasmelt проектуються з вищою направленою вверх поверхневою швидкістю газів в порівнянні з піччю Ausmelt і необхідні перешкоди для бризок шлаку, щоб мінімізувати їх осідання навколо отворів на склепінні, зокрема, на вході в бойлер.



1 - металева фурма; 2 - вогнетривка футеровка; 3 - шар замерзлого шлаку; 4 – зона інтенсивного перемішування ванни

Рисунок 1.78 – Розріз печі Isasmelt

Розроблена на початку створення технологій фурма печі Sirosmelt працювала при тиску повітря порядку 250 кПа і витрати на компресування складали значну частину від загальних.

Вдосконалена фурма печі Isasmelt в даний час працює при тиску до 100 кПа (в середньому 80 кПа), при цьому її знос не збільшився. Фурми «третього покоління», пропоновані Ausmelt, мають конструкцію труба в трубі. Вони виготовляються з неіржавіючої і м'якої сталі і включають спеціально сконструйовані спіральні газові

завихрювачі, які дозволяють використовувати повітря і кисень під нижчим тиском порівняно з фурмами «попередніх поколінь», але не нижче, ніж в печі ISA.

Основна відмінність Ausmelt-технології після відношення до Sirosmelt-системи - це наявність фурми, через яку подається повітря для поліпшення проведення процесу (рис. 1.79).

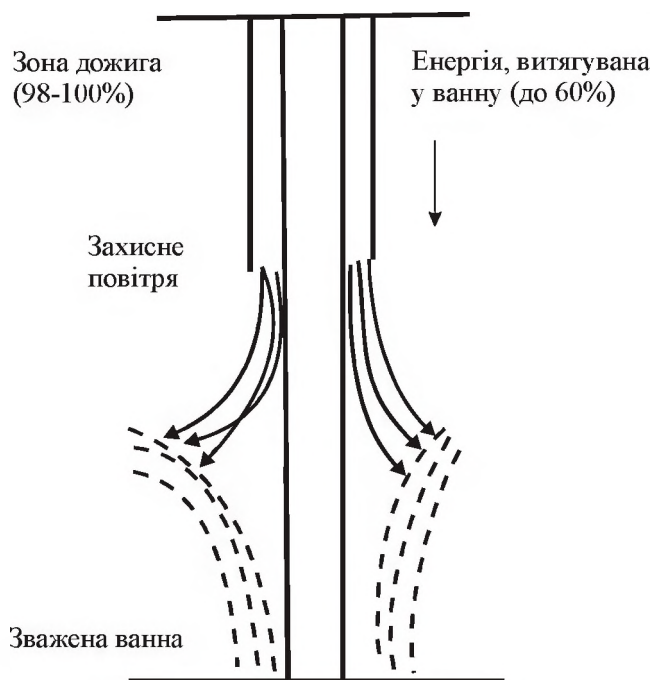


Рисунок 1.79 – Фурма для спалювання летючих в печі Ausmelt

Повітря для спалювання летючих складових і незгорілих продуктів горіння вуглецю (CO , H_2 і летючі) вводиться через зовнішню трубу фурми вище за ванну розплаву. Встановлено, що потрібне незначне перевищення концентрації кисню над стехіометрично необхідним, щоб гарантувати повне видалення сірки у вигляді SO_2 і окислення свинцю.

Похилене склепіння печі Sirosmelt було сконструйоване з метою посилення динаміки газового потоку і залишилося на озброєнні печі Ausmelt. У практиці комерціалізації Isasmelt-технології було встановлено, що горизонтальне склепіння легше в конструюванні, управлінні і дозволяє простіше встановити бойлер, що працює при значно вищих температурах. Проте печі ISA є менш герметичними конструкціями і дозволяють велику емісію шкідливих речовин в навколишній простір. На печі Isasmelt, як правило, роблять не охолоджувану вогнетривку футеровку або футеровку з вертикальними

мідними охолоджуваними пластинами, встановленими між вогнетривкою цеглиною і металевим корпусом. На печі Ausmelt зазвичай а застосовується випарне охолодження або проточне.

Проте компанія Xstrata Technologies, що перекупила в 2003 р. компанію Mount Isa, має намір переглянути свою позицію відносно використання у ряді випадків більш інтенсивно охолоджуваних конструкцій футеровки печі.

Слід зазначити, що термін служби футеровки на заводах, що застосовують TSL-технологію, доведено до 2,0...2,5 років.

Крім ряду вказаних конструктивних відмінностей печей Isasmelt і Ausmelt відзначимо декілька різне ведення технологічного процесу плавки.

Ще в 80 роках ХХ сторіччя на демонстраційній установці компанії Mount Isa було показано, що роздроблене вугілля або кокс можуть використовуватися як основна частина палива при подачі з сировиною в піч. Мала кількість палива (частіше рідке або газоподібне), що інжектуюється через фурму, служить для тонкого контролю температури, тобто немає необхідності у використанні пневматичної інжекції твердого палива на стадії плавлення. Це знижує загальні капітальні і експлуатаційні витрати.

На заводах компанії Ausmelt різні види палива (для максималізації перенесення тепла і зменшення його витрати) безпосередньо вдуваються в піч через спеціальну фурму, хоча в проспектах і обмовляється можливість використання кускового вугілля в суміші з шихтою як палива.

Подача твердого палива (вугілля, коксу) через фурму вимагає спеціальної стадії його підготовки. У Ausmelt-технології концентрати, флюси і інші сухі матеріали перемішуються при змочуванні в просторі шнеку-змішувача, після чого подаються в піч. Вторинні матеріали зазвичай дробляться або ріжуться на шматки для полегшення транспортування.

Ausmelt бачить можливість скорочення емісії шкідливих речовин шляхом максимального ущільнення отворів печі і подачі пилоподібної сировини і твердого палива через спеціальну фурму в піч. А для Isasmelt-технології обкатування сировинних матеріалів і частково відновника є головним чинником зменшення емісійних вики-

дів.

В той же час плавильна піч – лише частина великого заводського господарства і питання матеріально-технічного постачання і функціонування заводу багато в чому вирішуються компаніями стандартними способами.

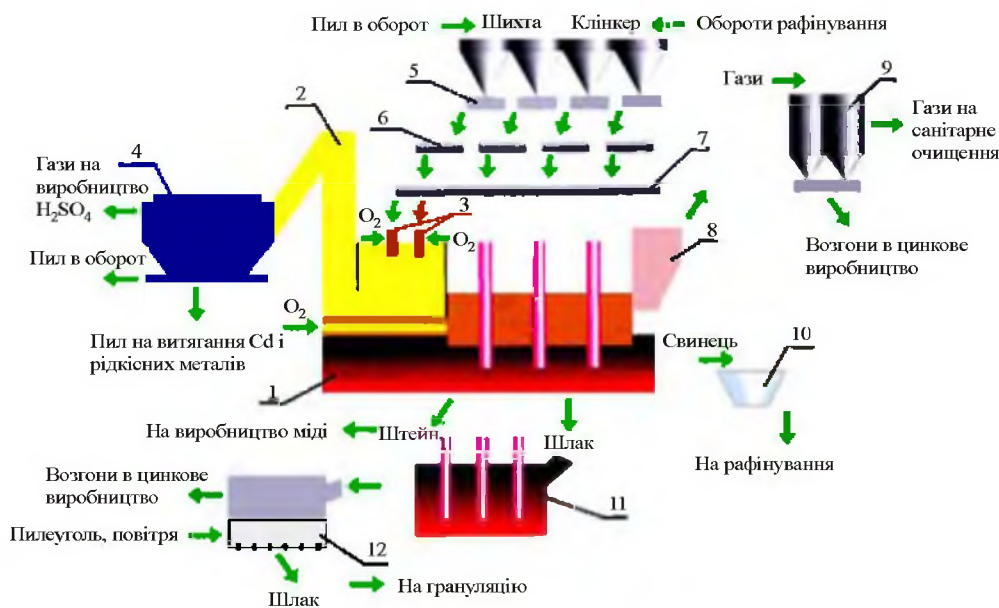
Подача повітря і кисню до фурми для спалювання здійснюється повітряними компресорами і на це витрачається мала частина споживаної потужності. Розплав і шлаки переміщуються між печами, вузлами грануляції і іншими системами в основному за допомогою жолобів. Використовується система грануляції шлаку, щоб передавати шлак на зберігання або для подальшої переробки в гранульованому вигляді. Пічні гази, що відходять, охолоджуються і очищаються в системі очищення. Як правило, це випарний газовий кулер і рукавні фільтри. Може використовуватися альтернативне устаткування - котел-утилізатор, охолоджуваний кулер, електрофільтр і скрубери. Чорновий свинець з плавильної печі поступає на рафінування.

1.7.3 Переробка свинцевих і свинцево-цинкових концентратів в агрегаті КИВЦЕТ

КИВЦЕТ-спосіб переробки свинецьвмістної сировини засновано на поєднанні наступних процесів, що безперервно йдуть в одному агрегаті:

- випал-плавка шихти в розпорошеному стані з атмосфері кисню;
- відновлення свинцю з диспергованого оксидного розплаву, що утворюється, при фільтрації його через шар мілкового кускового вуглецевого матеріалу;
- відстоювання збідненого свинцем шлакового розплаву;
- відновлення цинквмістного шлаку в електротермічній камері;
- конденсацію парогазової суміші з ліквідаційним розділенням свинцю і цинку;
- очищення технологічних газів.

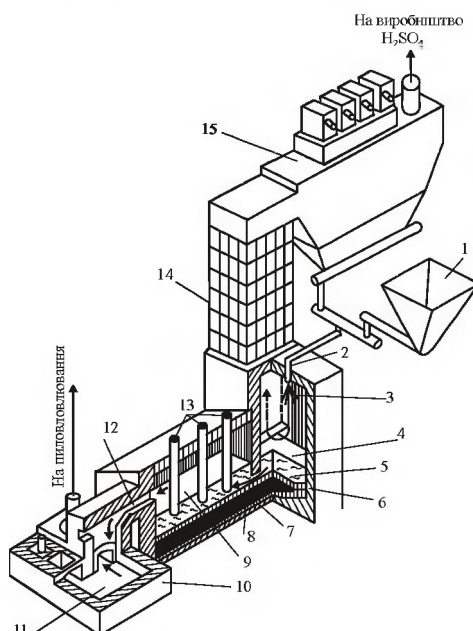
Розшифровується аббревіатура способу КИВЦЕТ як процес, що засновано на раціональному застосуванні технічного кисню (КИ), принципів плавки у зваженому стані (В) і циклонної плавки (Ц) з електротермічним (ЕТ) доопрацюванням розплаву, що утворюється. Апаратурно-технологічна схема представлена на рис. 1.80, а загальний вид агрегату КИВЦЕТ-ЦС - на рис. 1.81.



1 - агрегат КИВЦЭТ, 2 - котел-утилізатор, 3 - горелки, 4 - електрофільтр, 5 - питатель, 6 - весоизмеритель, 7 - питатель шихти, 8 - котел утилізатор, 9 - рукавний фільтр, 10 - ковш, 11-ШВУ

Рисунок 1.80 – Апаратурно-технологічна схема способу КИВЦЭТ

Спосіб забезпечує високі показники витягування: свинцю і благородних металів - в чорновий свинець, міді - в штейн, цинку - в шлак і далі у возгони, сірки - в багаті газу.



1 - бункер для шихти; 2 - пальник; 3 - факел; 4 - піч плавильна; 5 - шлак; 6 - штейн; 7 - свинець чорновий; 8 - сифон; 9 - електропіч; 10 - конденсатор; 11 - цинк чорновий; 12 - газохід; 13 - електроди; 14 - стояк охолоджуваний; 15 – електрофільтр.

Рисунок 1.81 – Загальний вид агрегату КИВЦЕТ-ЦС

Технологія КИВЦЕТ-ЦС і агрегат КИВЦЕТ можуть змінюватися стосовно умов виробництва свинцю і вживаної поліметалічної сировини. Шихта свинцевого заводу має складний багатокомпонентний склад, і окрім свинцевих концентратів, включає кварцові і вапняні флюси, вуглецеве паливо, кеки і інші обороти свинцевого і цинкового виробництв. При проектуванні промислових установок КИВЦЕТ-ЦС передбачають суху бункерну і мокру системи підготовки шихти.

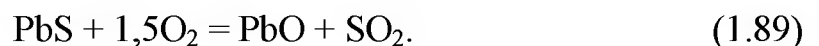
Після сухої підготовки шихта повинна бути ретельно перемішана і у всьому об'ємі мати однорідний склад. Крупність частинок компонентів шихти не повинна перевищувати 2 мм. Щоб шихта була сипкою, вологість її не повинна перевищувати 1,0...1,5 %.

Мокра підготовка включає репульпацію всіх свинецьвмістних матеріалів, мокре подрібнення флюсів і коксу з класифікацією в гідроциклонах, усереднювання шихти. Пульпу усередненої шихти фільтрують, кек піддають двохступеневій сушці до залишкової вологості близько 1 %, після чого направляють на плавку в агрегат.

Шихту з бункерів і технічний кисень (не менше 95 % O₂) через вертикальний пальник вводять в обпалювальну-плавильну камеру агрегату. Шихту і кисень подають в співвідношенні, що забезпечує ступінь десульфуризації шихти, близько до 100 %.

Випалення і плавлення шихти здійснюють в зваженому стані. Слід зазначити, що при переробці мідно-цинкових сульфідних концентратів (для яких вперше був розроблений спосіб КИВЦЕТ) найбільш ефективною виявилася циклонна обпалювальна-плавильна камера. При переробці свинцевих і свинцево-цинкових концентратів, для яких потрібний вищий ступінь десульфуризації, ефективніше вертикальна обпалювальна-плавильна камера.

Пило-газова суміш, що виходить з сопла пальника в склепінні плавильної камери, запалюється, утворюючи вертикальний факел завдовжки більш 2 м. У верхній зоні факела поблизу пальника починається окислювальний випал шихти. Сульфід свинцю окислюється киснем в основному за реакцією

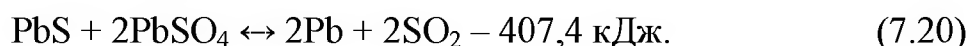
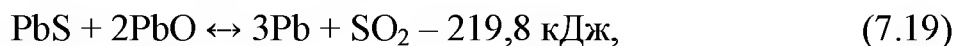


У міру видалення від сопла пальника за рахунок теплоти екзотермічних реакцій окислення компонентів шихти температура факела зростає. На відстані 0,35...0,40 м від сопла температура факела досягає 560...630°C, на відстані 0,65...0,90 м температура факела досягає 900...1025 °C.

Сульфіди металів розплавляються, що супроводжується інтенсифікацією реакцій їх окислення. Так, якщо ступінь десульфуризації шихти в твердому стані не перевищує 10 %, то рідкофазне окислення забезпечує десульфуризацію на 80 %.

Інтенсивне тепловиділення забезпечує подальше розігрівання факела. На відстані 0,9...1,3 м від сопла температура факела підвищується до 1300 °C. У цій зоні загальний ступінь десульфуризації шихти досягає 90 %, тепловиділення скорочується, і в нижній частині факела (близько 2 м від сопла) температура складає близько 1400 °C. При 1200...1300 °C (1,5...2,0 м від пальника) відбувається інтенсивне утворення силікатів.

Безпосередньо у факелі за рахунок взаємодії між сульфідним розплавом і продуктами окислення сульфїду свинцю протікають реакції (1.85) і (1.86), внаслідок чого утворюється металевий свинець, вихід якого досягає 35...40 % від початкового.



У обпалювально-плавильній камері отримують розплав, що складається з чорнового свинцю, шлаку, іноді штейну, і концентровані сірчисті гази. Отриманий при випаленні-плавці первинний розплав збирається на дні камери і через сифон перетікає в електротермічну частину агрегату. Розплавлені продукти факельної плавки розшаровуються.

Якщо у складі свинцевих концентратів міститься мідь, то її переводять або в чорновий свинець, або в некондиційний (з високим вмістом свинцю) штейн. Шлак піддають електротермічній обробці з метою відновлення оксидів свинцю і цинку вуглецем до металу. Електропідігрівом підтримують температуру шлакової фази 1250...1350 °C. Металевий свинець, що утворюється, в основному

переходить в чорновий метал. Частина свинцю і практично весь цинк відганяються в газову фазу. Паро-газова суміш, що містить 35...60 г/м³ цинку і 15...35 г/м³ свинцю, поступає в конденсатор, в якому при охолодженні газової фази цинк і свинець конденсуються. Рідкий свинець і цинк в конденсаторі розділяються за щільністю і випускаються роздільно. У металевий цинк переходить 80...90 % цинку, що міститься в початковій сировині. При роботі без конденсатора цинк і свинець з парогазової суміші можуть бути уловлені в системі очищення у вигляді оксидних возгонів, що містять близько 50 % Zn і 22...30 % Pb.

Особливістю випалу-плавки сульфідних свинцевих шихт в атмосфері технічного кисню є отримання малої кількості газів, що мають високий вміст пилу (800...1200 г/м³) і концентрацію SO₂ (40...50 %). Гази, що поступають з обпалювально-плавильної камери, охолоджують з 1300 до 550...600 °С в газоохолоджуваному стояку і знепилюють в електрофільтрі. У електрофільтрі уловлюється 99,99 % пилу. Залишковий вміст пилу в газах після електрофільтру (0,06...0,09 г/м³) не перевищує норм для сірчаноокислого виробництва. Пил або повертають у шихту плавки, або направляють на гідрометалургійну переробку, після якої свинець повертають в шихту у вигляді сульфатного кеку. Гази з конденсатору після очищення їх від пилу спалюють в топці сушильних печей. Технологічні показники процесу переробки свинцево-цинкових концентратів залежать від вмісту в сировині свинцю, цинку і міді (табл. 1.13).

Таблиця 1.13 – Техніко-економічні показники промислової переробки різної свинецьвмістної сировини способом КИВЦЕТ

| Показники | Сировина, що переробляється | | |
|--|---|-----------------------------|------------------------------------|
| | Суміш свинцевих концентратів (25 %) і кеків цинкових заводів (75 %) | Свинцево-срібний концентрат | Свинцево-мідно-цинковий концентрат |
| Вміст в сировині: | | | |
| свинцю, % | 32,5 | 38,0 | 30,0 |
| срібла, г/т | 370,0 | 4070,0 | 620,0 |
| Продуктивність установки, т шихти/добу | 360,0 | 500,0 | 500,0 |

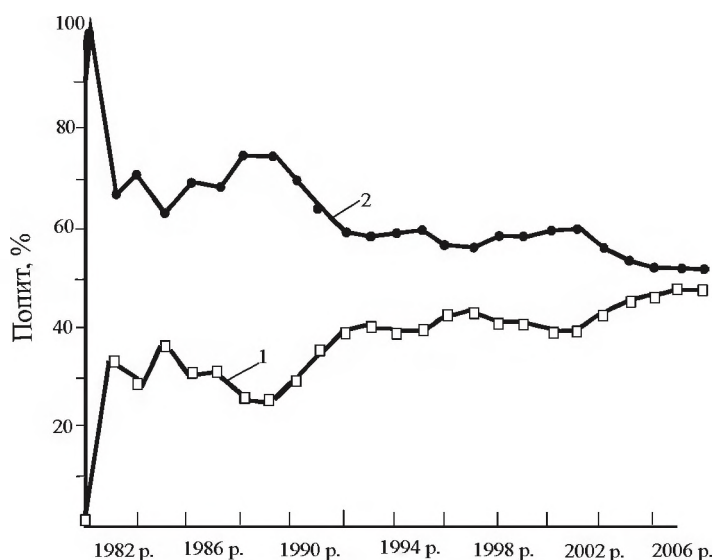
Продовження табл. 1.13

| | | | |
|--|----------------|---------------|---------------|
| Питома витрата на 1 тону шихти: | | | |
| кисню, нм ³ | ~180,0...190,0 | 190,0...200,0 | 300,0...340,0 |
| електроенергії, кВт-год. | ~110,0 | 135,0...170,0 | 100,0...550,0 |
| Вміст сірчистого ангідриду в газах, % | 20,0 | 50,0 | 47,0 |
| Вміст міді в штейні, % | – | – | 45,0 |
| Вміст в шлаку: | | | |
| свинцю, % | 1,7 | 2,0 | 1,8 |
| срібла, г/т | 7,0 | 26,0 | 8,0 |
| Пряме витягування, %: | | | |
| свинцю в чорновий метал | 94,0 | 96,5 | 92,0 |
| срібла в чорновий метал | 97,5 | 99,5 | 88,0 |

КИВЦЭТ-ЦС - процес еквівалентний трьом процесам переробки свинцевих концентратів – агломеруючому випалу, відновній плавці і фьюмінгуванню шлаків відновної плавки, але перевершує їх за комплексністю використання металургійної сировини і економічним показникам.

1.7.4 Промислова реалізація TSL-процесса

З початку 70-их років ХХ століття технологія TSL-плавки упродовжувалася на промислових підприємствах у всьому світі для переробки різноманітної сировини кольорової і чорної металургії, а також відходів. На рис. 1.82 показано зростання переваги плавки з фурмою TSL для завершених проектів з 80 років, де «інші технології» - це технологія зваженої плавки Outokumpu, процеси Mitsubishi, Noranda, QSL, КИВЦЕТ, плавка Ванюкова та ін. У 2006 році за технологією Isasmelt перероблено близько 6 млн. т мідних і свинцевих концентратів, за технологією Ausmelt - понад 3 млн. т концентратів і вторинної свинецьвмісної сировини.



1 - TSL; 2 – інші

Рисунок 1.82 – Динаміка попиту на технології плавки

Гнучкість технологій плавки з фірмою TSL для широкого діапазону сировинних матеріалів досягається властивою ним можливістю управління і контролю в необмеженому інтервалі значень кисневого потенціалу - від сильно відновного до сильно окислювального середовища (рис. 1.83). Параметри робочих температур коливаються від 900 °С (свинець) до 1400 °С і вище (залізовмістні продукти).

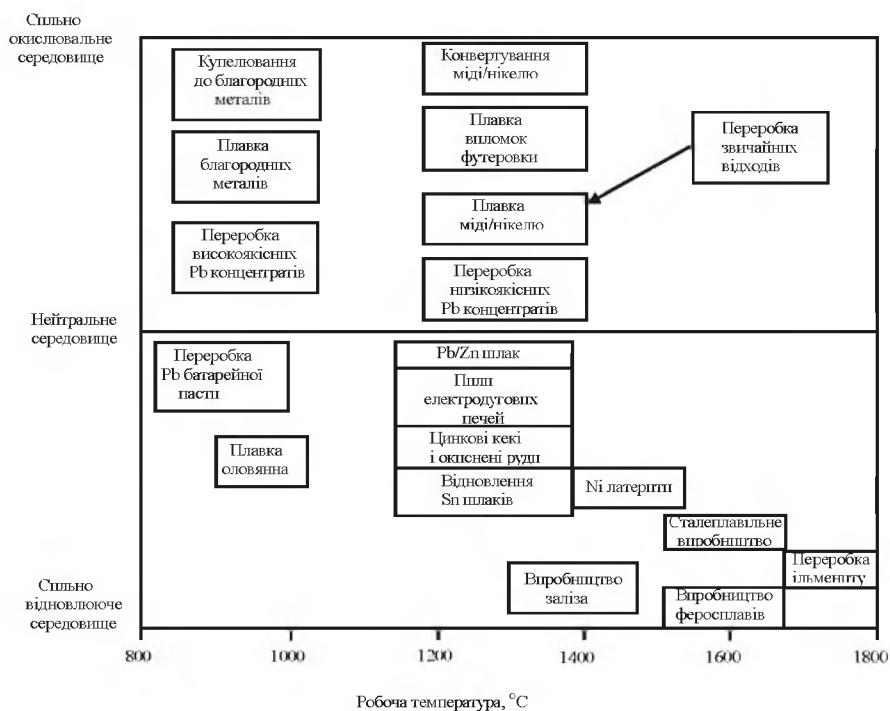


Рисунок 1.83 – Процеси, що використовують TSL-технологію, залежно від діапазону вживаних умов

1.7.5 Технологічні схеми плавки з фурмою, що занурюється у розплав

1.7.5.1 Ausmelt-процес

Пакет «свинцевих» технологій Ausmelt-плавки включає:

- плавку свинцевого сульфідного концентрату;
- плавку вторинної свинцевої сировини (зокрема батареїної пасти, кеків вилуговування, возгонів і інших продуктів);
- фьюмінгування (очищення свинцевого шлаку, переважно від цинку).

У ряді випадків застосовується сумісна переробка свинцевих концентратів (первинна сировина) і вторинної сировини. На заводі French-German Metaleurop Group, м. Норденхам (ФРН) у 1996 р. технологія «агломерація - шахтна плавка» була замінена на Sirosmelt/Ausmelt. На даний час завод переробляє декілька видів сировини, зокрема батареїну пасту і металеву фракцію від оброблення відпрацьованих акумуляторів.

Універсальність нового заводу надає можливість переробляти шихту, до 100 % якої складається з лому і свинцевих кеків, тоді як при старій технології добавка їх не могла перевищувати 5 % від маси концентрату. Це дозволяє компанії Metaleurop швидко реагувати на зміну умов ринку лому і концентратів. При цьому собівартість свинцю зменшилася на 20 % за рахунок зниження витрат на енергію, робочу силу, обслуговування і ремонт.

Проте у зв'язку з необхідністю стабільної роботи сірчаноокислого виробництва і для забезпечення тепла у ванні розплаву за рахунок спалювання сірки в шихті плавки вміст концентратів складає 25...40 %. Заміна агломашини і шахтної печі технологією Ausmelt на заводі Metaleurop була викликана в першу чергу посилюванням природоохоронного законодавства. Після пуску печі Ausmelt і модифікації ряду операцій з шихтопідготовки і рафінуванню з використанням сучасних технологій різко зменшилися викиди в атмосферу (табл. 1.14) і Metaleurop змогла виконати строгі норми німецького законодавства з охорони довкілля.

Таблиця 1.14 – Порівняння емісії важких металів від технології, кг/рік

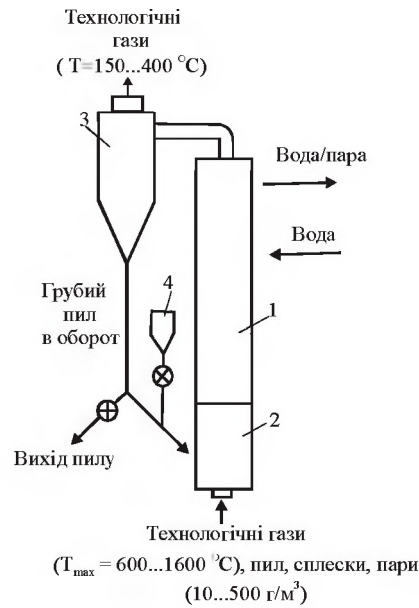
| Технологія | Pb | Cd | Sb | As | Tl | Hg | SO ₂ |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| Шахтна піч (1990 р.) | 24791 | 572 | 460 | 219 | 38 | 17,2 | 7085 |
| Плавка у ванні (1997 р.) | 1451 | 4,05 | 27,52 | 5,58 | 1,27 | 0,87 | 140,4 |
| Різниця, % | -94,1 | -99,3 | -94 | -97,5 | -96,7 | -94,9 | -98,0 |

Більшість свинецьвмістних матеріалів поступають на завод водою або залізницею, а обороти і в малих кількостях добавки доставляються вантажним транспортом. Сировина перевантажується в окремі бункери на складі, звідки по закритому конвеєру передається на дозуючу установку. Остання має сім бункерів по 30 т і конвеєрні вимірювальні пристрої для дозування живлення. З іншого кінця установки трубчастий конвеєр подає зважений матеріал вгору печі на відмітку 23 м. Матеріал подають через шахту в турбулізований шлак і підігрівають газами, що інжектуються через фурму. Розплавлений свинець з температурою 1100 °С безперервно випускається через сифон в чотири котли для охолодження і видалення міді.

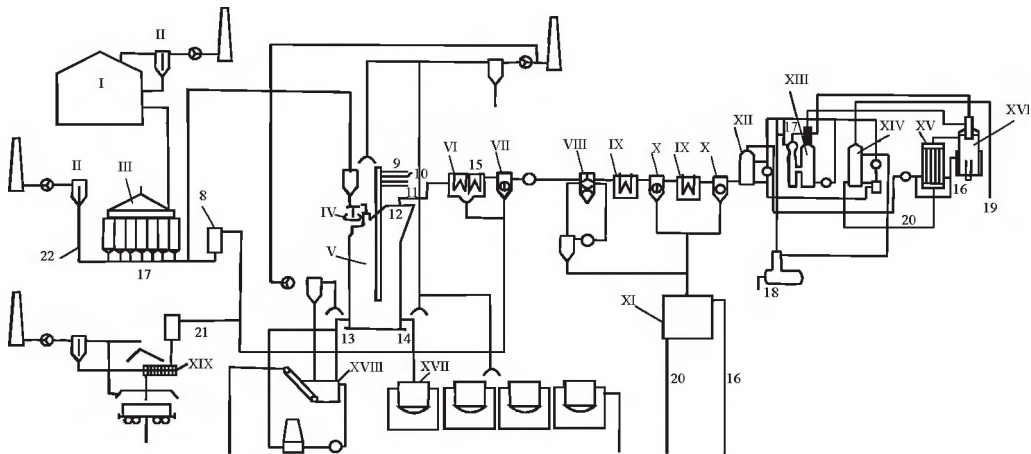
Збезміднений чорновий свинець потім транспортується в 30-т ковшах в рафінувальне відділення, що знаходиться в 200 м від плавильного відділення. На відміну від чорнового свинцю, що отримується в звичайній шахтній печі, чорновий свинець печі Ausmelt з-за сильно окислювальних умов містить тільки сліди таких металів, як Sb, As і Sn. Основна маса цих домішок окислюється і переходить в шлак. Таким чином, після видалення міді зазвичай рафінують свинець тільки від срібла, щоб отримати м'який свинець. Уникнути операції видалення вісмуту з металу вдається завдяки ретельному контролю за складом початкової сировини. Шлак також випускається безперервно через сифон і гранулюється. Первинний шлак фракції –3 мм збирається ланцюгом конвеєрів в проміжний бункер.

Очистка газів базується на системі Flux-Flow, яка включає камеру змішення, теплообмінник (вода-пара), сепарацію пилу від охолодженого газу (циклон). Гази об'ємом приблизно 30000 нм³/год. з температурою 1000...1500 °С (0,5...12 % SO₂) входять в камеру змішення системи із швидкістю 70...80 м/сек і швидко охолоджуються холодним пилом до температури змішення, яка контролюється до 400 °С (температура розм'якшення пилу). З камери змішення пил з газовим потоком як суспензія йде через кулер. Тепло витягується у вигляді пари високого тиску. У циклоні (стадія сепарації) грубий пил відділяється і повертається в камеру змішення. Потім газу очищаються в електрофільтрах. Необхідна кількість пилу в циркуляції підтримується автоматично. Осаджений пил, що видалено з системи, повертається в процес; іноді заздалегідь вилуговують хлор і кадмій. В результаті, після конверсії SO₂ в сірчану кислоту, газу викидаються. На рис. 1.84 представлена система Flux-

Flow, а на рис. 1.85 схема ланцюга апаратів. Ausmelt-піч є лише ма-
лою частиною всього заводу.



1 - теплообмінник; 2 - камера змішення; 3 - циклон; 4 – байпас
Рисунок 1.84 – Схема системи Flux-Flow



I – склад сировини, II – фільтри пилові, III – установки дозування, IV – живильник, V – піч Ausmelt, VI – кулер системи Flux-Flow, VII – електрофільтр сухий, VIII – труба Вентурі, IX – кулер газовий, X – електрофільтр мокрий, XI – відстійник шламу, XII – осушувач газу, XIII – абсорбер проміжний, XIV – абсорбер кінцевий, XV – теплообмінник, XVI – башта контактна, XVII – котел збезміднення, XVIII – гранулятор шлаку, XIX – збірка ZnO, 17 – сировина і допоміжні матеріали, 8 – пи́л рециркулювання, 9 – газ природний, 10 – повітря, 11 – кисень, 12 – камера спалювання, 13 – шлак, 14 – свинець чорновий, 15 – пара, 16 – конденсат, 17 – вода, 18 – кислота сірчана, 19 – вихід очищеного газу, 20 – фільтрат, 21 – пи́л, що містить ZnO, 22 – пи́л рециркулювання вилужений.

Рисунок 1.85 – Схема ланцюга апаратів на заводі French-German Metaleurop Group (м. Норденхам)

Вона представлена фіксованим вертикальним циліндром заввишки 10м і діаметром 4 м. Внутрішній діаметр футерованної печі - 3,4 м. Сталевий циліндр охолоджується водою. Верх печі - похилий, отвори для сировини і виходу газів розташовані в стороні від введеної в центр фурми. Фурма включає чотири труби (для природного газу, повітря, кисню і повітря додаткового спалювання) і щільно вставляється в дах печі. Під час роботи фурма покривається захисною шлаковою плівкою, що утворюється за рахунок охолоджуючої дії газів, що проходять. Внутрішні спіральні завихрювачі збільшують швидкість тепло - і масопередачі, роблячи шлак ванни максимально турбулентним.

Висота фурми -15 м. Витрачається тільки її наконечник (200...600 мм), ця витрата легко компенсується приварюванням нового шматка труби фурми. З-за витрати наконечника плавильний процес уривається раз за день на заміну фурми, при цьому втрачається 1...2 години.

Подальшим поштовхом для розвитку печі повинні служити розробка нової конструкції фурми або застосування модифікованих конструкційних матеріалів.

Спалюється суміш природного газу і збагаченого до 40 % кисню повітря. Споживання газу залежить від умов в печі. Основні контрольовані параметри - температура і в'язкість шлаку.

Піч зсередини захищена футеровкой з хромомagneзитової цеглини. Термін служби вогнетривів - 450 діб. Кисневмісний свинець істотно роз'їдає і футеровку сифона, яка також періодично замінюється. Щоб уникнути градієнта температури, в піч вводиться додатковий пальник, який використовують також для контролю нагріву печі після чергового футеровки.

До 2004 р. продуктивність печі Ausmelt досягла 183 тис. т/рік сировинних матеріалів, або 136 тис. т/рік чорного свинцю. Проектна потужність печі складала 122 тис. т/рік сировини (87 тис. т/рік чорного свинцю), тобто проектні показники були перекрыті на 35 %.

Виробництво сірчаної кислоти виявилось, безумовно, нижче проектного, що пов'язане з низьким вмістом сірки в початковій сировині, оскільки до переробки залучається максимально можлива

кількість вторинної сировини і частка концентратів складала тільки 25...40 %. Загальне витягування сірки в процесі –99 %.

На заводі в Цумебе, Намібія фірма Consolidated Gold Fields в 1997 р. замінила систему «агломерація - шахтна піч» на піч Ausmelt при переробці низькосвинцевих концентратів і вторинних оборотних матеріалів за технологією, аналогічною вживаній на заводі Metaleurop, м. Норденхам.

Зміни в існуючій технології на аглофабриці визначалися необхідністю скорочення експлуатаційних витрат і забезпечення природоохоронних вимог.

Установка була запроектована на переробку 120...130 тис. т/рік концентратів і вторинних матеріалів з отриманням в одній печі на стадії плавки чорного свинцю і переробкою в окремій кампанії на цій же печі високосвинцевого первинного шлаку з виробництвом додаткового чорного свинцю і відвального шлаку. Схематично процес показано на рис. 1.86.

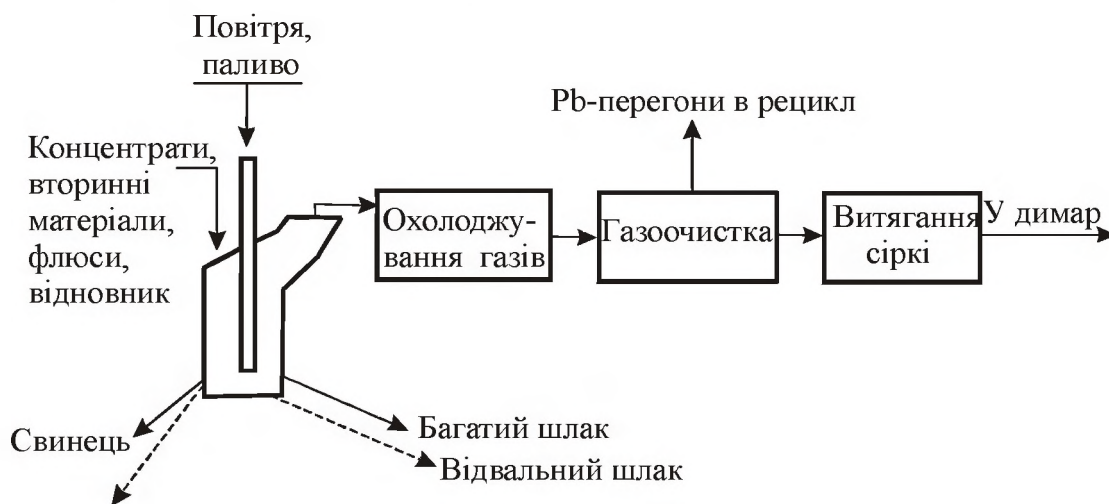


Рисунок 1.86 – Принципова схема заводу в Цумебе

Були використано існуюче устаткування для підготовки шихти, системи подачі дуття і газоочистки і так далі, що дозволило створити сучасну технологію з малими капітальними витратами.

При розробці проекту планувалася плавка в печі Ausmelt концентрату, що містить ~40 % свинцю, але у зв'язку із зміною ринку постачань доступною виявилася лише сировина з концентрацією свинцю 20...30 % (табл. 1.15). На стадію відновлення свинцевий шлак від плавки низькоякісного 30 % концентрату подавали із вмі-

стом свинцю в середньому 20 %, за 2 години він збіднювався до 4 % при використанні як відновник вугілля.

На практиці може досягатися вміст свинцю в шлаку 2 %, але з метою мінімізації відгону цинку підтримували вміст свинцю не нижче 4 %. Вміст цинку в шлаку - приблизно 11 %. Для витягання цинку з початкового матеріалу не вимагається окремої кампанії. Відвальний шлак гранулюють, а потім направляють на поховання.

Таблиця 1.15 – Типові середні показники свинцевої плавки

| Сировина і продукти плавки | Вміст, % | | | | | | | |
|----------------------------|----------|------|------|------|---------|---------|------|------|
| | Pb | Cu | As | Sb | Ag, г/т | Au, г/т | SiO | CaO |
| Початковий матеріал | 27,8 | 6,6 | 3,4 | 0,3 | 133 | 1 | 5,43 | 2,8 |
| Чорновий свинець*: | | | | | | | | |
| вміст | 63,4 | 16,5 | 8,4 | 0,6 | 344 | 1,88 | 0,28 | 0,58 |
| розподіл | 98,1 | 97,9 | 98,4 | 77,1 | 99,0 | 96,9 | 2,6 | 9,2 |
| Відвальний шлак: | | | | | | | | |
| вміст | 2,8 | 1,7 | 0,3 | 0,4 | 8,0 | 0,1 | 29,7 | 14,2 |
| розподіл | 1,8 | 1,7 | 1,6 | 24,8 | 1,0 | 3,1 | 97,3 | 90,8 |

* Включаючи витягання в чорновий свинець і оборотний пил.

Робоча температура процесу плавки – 1180 °С, процесу відновлення – 1250 °С. Вища температура необхідна у зв'язку із зниженням вмісту свинцю в шлаку.

Ausmelt-технологія показала гнучкість при одержанні чорного свинцю з низькосортного матеріалу, що раніше не перероблявся. Економіка плавки низькосортного свинцевого концентрату до металу опинилася, в кращому разі, на межі рентабельності і в 1998 р. установка була використана для плавки при температурі 1150...1200 °С багатих за свинцем мідних концентратів, що містять, %: 15...27 Cu; 8...12 Pb; 2...5 Zn; 8...12 Fe і 20...27 S. Продуктами плавки є мідний штейн, багаті свинцеві возгони і відвальний шлак з концентрацією міді 0,4 %.

Завод компанії Hindustan Zinc Ltd (HZL), Індія, реалізував у 2005 році технологію з переробки 85000 т / рік концентрату, що містить 60 % Pb, 4 % Zn і 0,15 % Ag з виробництвом 50000 т / рік чорного свинцю. Технологія HZL (рис. 1.87) включає три стадії: виплавку свинцю з концентрату (I), відновне збіднення шлаку свинцем (II) і подальше витягання цинку фьюмінгуванням (III) з отри-

манням відвального шлаку. Чорновий свинець на стадіях плавки і збіднення шлаку випускають безперервно. Відновником на II і III стадіях служить вугілля. Возгони, що отримуються при плавці і відновному збідненні шлаку, уловлюють в електрофільтрі і повертають в піч Ausmelt. Багаті за цинком возгони від фьюмінгування шлаку уловлюють окремо і відправляють на агломераційну фабрику для подальшої плавки в печі ISF.

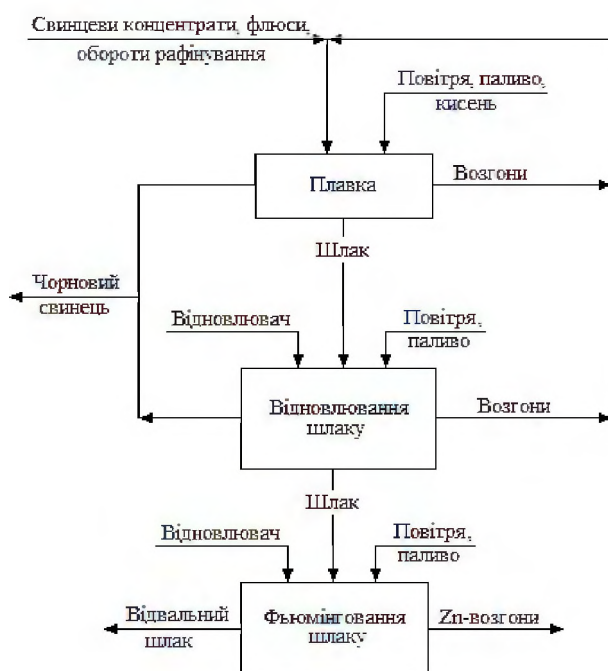


Рисунок 1.87 – Схема переробки свинцевих концентратів на заводі HZL (всі стадії процесу виконуються в одній печі Ausmelt)

Завод HZL вперше в промисловому масштабі застосував для отримання сірчаної кислоти з газів, що відходять, технологію Cansolv, призначену для періодичних процесів. У зв'язку із стрибкоподібною зміною концентрації діоксиду сірки в газах (SO_2 , виділяється тільки на стадії плавки), що відходять, встановлена система Cansolv, яка безперервно абсорбує діоксид сірки з газів розчинами амінів під час стадії плавки. Потім аміни віддають при нагріванні діоксид сірки, який передається на сірчано-кисле виробництво, забезпечуючи багатий за SO_2 безперервний газовий потік.

Збіднені аміни перекачуються в збірку, звідки надалі забираються для використання в новому циклі технології.

Після запуску установки проводилися роботи з максимізації кількості свинцю, що перейшов безпосередньо в метал.

Свинцеві концентрати, що переробляються на заводі HZL неоднорідні, особливо за вмістом вуглецю, на переробку якого витрачається до 30 % споживаного кисню. Проте при малому вмісті вуглецю (4...10 %) процес може бути оптимізовано по відношенню до кисню.

Продуктами стадії відновлення шлаку є чорновий свинець, багаті свинцеві возгони, що містять значну кількість цинку, і шлак зі зразковою концентрацією свинцю 5 % і цинку, - більше 20 %.

Як і з стадії плавки, чорновий свинець збіднення передається на рафінування, а пил спільно з пилом першої стадії поступає в голову процесу.

Шлаковозгонка (третя стадія процесу) здійснюється з метою витягання всіх цінних складових шляхом введення додаткової кількості вугілля як відновника при температурі вище 1300 °С. Цинк і свинець у вигляді металів переходять у возгони і окислюються в камері додаткового спалювання.

Проектний вміст свинцю і цинку у відвальному шлаку - 0,5 і 3,0 %, відповідно. На початку 2006 року (через чотири місяці після пуску) процес ще не було остаточно відпрацьовано і досягнутий вміст цинку складав 8,0 %. Таким чином, на заводі HZL в єдиній печі здійснюються всі розроблені стадії процесу Ausmelt.

Відмітними особливостями управління технологією є робота з підвищеним вмістом цинку в шлаках з-за високого його початкового вмісту і контроль за процесом через стадію відновлення шлаку.

Витягання свинцю і цинку з шлаку печі QSL, що використовується для виробництва свинцю з концентратів на заводі в Онсоні (Корея). Концентрати мають наступний склад, %: 20...22 Fe; 19...22 SiO₂; 13...16 CaO; 13...15 Zn; <5 Pb. Піч Ausmelt для переробки цього шлаку працювала (з 1992 р.) при використанні вугілля як відновника і дуття, збагаченого киснем до 40 % (табл. 1.16).

Також у возгони переходили миш'як і інші летючі метали.

Удосконалення процесу дозволило збільшити витягування цинку з шлаку до 70...80 %.

Таблиця 1.16 – Технологічні показники процесу переробки шлаку

| Показники | Сировина | |
|--------------------------|--------------|-------------|
| | твердий шлак | рідкий шлак |
| Швидкість плавки, т/год. | 6 | 12 |
| Температура, °С | 1250...1300 | 1250...1300 |
| Вміст у возгонках, %: | | |
| цинк | 50...55 | 40...45 |
| свинець | 20...30 | 25...35 |
| Вміст в шлаку, %: | | |
| цинк | 5...7 | 6...8 |
| свинець | 0,3...0,5 | < 1 |

З метою подальшого зниження вмісту цинку в шлаку, що поступає у відвал, у 2001 р. було введено другу піч Ausmelt для переробки рідкого шлаку першої печі.

Аналогічна технологія застосовується для збіднення шлаків печі Imperial Smelting фірми Mitsui, Японія (1993 р. - пуск першої печі, 2002 р. - пуск другої печі). Склад шлаку, що переробляється, %: 37 Fe; 20 SiO₂; 14 CaO; 6...8 Zn; 0,5...1,0 Pb.

1.7.5.2. Isasmelt - процес

Спочатку Isasmelt- процес розроблявся для переробки свинцевмісної сировини:

- у 1980 р. була створена пілотна установка продуктивністю 120...250 кг/год. концентрату;

- у 1983-1985 р. були запуснені демонстраційні установки для плавки концентратів (5...10 т/год.) і по відновленню шлаку, на яких було перероблено більше 125 тис. т концентрату;

- у 1991 р. було введено в експлуатацію двохстадійну промислову установку в Маунт-Айза (Австралія), що переробляє до 60 тис. т/рік концентрату, і промислову установку для отримання 40 тис. т чорного свинцю з відпрацьованих батарей (фірма BRM, Велика Британія).

Матеріальний баланс плавки вторинної свинцевої сировини наведено в табл. 1.17. Проте найбільшого поширення (за кількістю впроваджень і за масштабом сировини, що переробляється) набула мідна Isa-плавка з річною продуктивністю на окремих підприємствах 1 млн. т концентратів і більш.

Таблиця 1.17 – Матеріальний баланс плавки вторинної свинцевої сировини

| Складові | Кількість, т/год. | Зміст, % | | | | | | | |
|---|-------------------|----------|------|-----|------------------|-----|------|--------------------------------|-----|
| | | Pb | Zn | Fe | SiO ₂ | CaO | S | Al ₂ O ₃ | MgO |
| Поступило: | | | | | | | | | |
| Початкові свинецьовмістні матеріали обороти, перегони | 100000 | 55,6 | 1,7 | 0,2 | 2,03 | 0,1 | 11,3 | 0,82 | 0,1 |
| Вугілля-паливо | 11494 | – | – | 0,6 | 10,2 | 0,2 | 0,2 | 4,1 | 0,2 |
| Вугілля-відновник | 8293 | – | – | 0,5 | 9,2 | 0,2 | 0,4 | 4,0 | 0,2 |
| Отримано: | | | | | | | | | |
| Чорновий свинець | 51081 | – | – | – | – | – | 0,9 | – | – |
| Шлак | 12228 | 50,0 | 11,3 | 1,9 | 16,6 | 0,5 | 1,0 | 6,7 | 0,6 |

Зі «свинцевих» технологій можна виділити:

- переробку свинцевих концентратів в Маунт-Айза (Австралія), (з 1991 р. до 1995 р.) і пуск заводу в Китаї (YMG);
- плавку оброблених акумуляторів (фірма BRM, Англія з 1991г. по 2003г.) і за аналогічною технологією в Малайзії (з 2000 р.).

У 1991 р. на заводі Mount Isa Lead, Австралія вступила в дію промислова установка з двох печей Isasmelt: піч для плавки з внутрішнім діаметром 2,5 м і піч для відновлення шлаку діаметром 3,5 м. Для випуску свинцю з першої печі використовувався сифон, з другої - шпур. Піч для плавки вийшла на продуктивність до 20 т/год. концентрату (при проектній – 5...10 т/год.) з отриманням багатого свинцем (50 % Pb) шлаку. Плавка стабільна, досягнуто тривалий термін служби фурми. Фурма типово стояла більше місяця, наконечник фурми служив до 200 годин. Знос пічної футеровки незначний. Утворення захисної плівки фериту цинку на фурмі і футеровці стін, що оберігає їх від шкідливої дії шлаку, відбувався за рахунок кристалів фериту цинку в розплавленому свинцевому шлаку.

Окислювальні умови і висока агітація ванни в плавильній печі пригнічували перегін сульфідів свинцю. Останній при переробці 50 % свинцевого концентрату складав 6...8 % як на стадії плавки, так і на стадії відновлення шлаку.

Відновний процес зажадав подальшої оптимізації. Реакції відновлення протікали відносно швидко в свинцевому шлаку аж до вмісту свинцю 6 %, але значно сповільнювалися при зниженні кон-

центрації Рb. Оскільки метою процесу було зниження змісту свинцю приблизно до 3 %, виявилось необхідним застосовувати пневматичну інжекцію тонко подрібненого вугілля через фурму в шар шлаку. При цьому ступінь відновлення шлаку істотно збільшився в порівнянні з добавкою кускового вугілля.

Відновна стадія має також великі проблеми з короткою тривалістю служби фурми і закупоркою і зносом пневматичної системи інжекції вугілля, що веде до нестійкого вмісту свинцю в кінцевому шлаку. Крім того, в запроєктованій системі газів, що відходять, в котлі-утилізаторі температура газів не знижувалася до потрібної перед входом в рукавні фільтри. Це з'явилося результатом появи щільної плівки пилу на трубах, який значно зменшив теплопередачу. У зв'язку з цим, для отримання необхідної температури газів стало необхідним встановити додаткову систему їх охолодження.

Якнайкращі результати були досягнуті в 1993 р., коли при вмісті кисню в дутті 33...35 % проплав складав 36 т/год. (табл. 1.18). Залишковий вміст свинцю в шлаку після відновлення – 2...4 %.

Таблиця 1.18 – Дані переробки свинцевих концентратів за Isasmelt-технологією

| Параметри | Стадія процесу | |
|---|----------------|---------------------------------------|
| | плавка | відновлення |
| Завантаження, т/год.: | | |
| концентрат | 20 (50 % Рb) | – |
| рецикльовані возгонки шлак | 3 | 19 (50 % Рb) |
| Вихід продуктів, т/год.: | | |
| метал | – | 9,2 (99 % Рb) |
| шлак | 19 (50 % Рb) | 8,5 (4 % Рb) |
| Витрата палива, т/год. | 0,9 (кокс) | 2,0 (вугілля); 0,56 (рідке паливо) |
| Внутрішній об'єм печі, м ³ | 49,1 | 77,0 |
| Діаметр фурми, мм | 30 | 30 |
| Об'єм ванни, м ³ | 13 | 15 |
| Витрата дуття, нм ³ /год.(% O ₂) | 25,56 (27) | 6000 (21) |
| Тиск дуття, кПа | 135,3 | 135,3 |

Компанія Yunnan Metallurgical Group (Китай) побудувала екологічно чистий комплекс з виплавки свинцю і цинку з метою заміни

ряду заводів за схемою «агломерація - шахтна плавка» на одну піч Isasmelt з внутрішнім діаметром 2,5...3,0 м, проектна потужність - 160 тис. т/рік свинцевих концентратів, що містять 60...70 % Pb. Піч розрахована на виробництво приблизно половини отриманого свинцю безпосередньо у вигляді чорнового і переклад іншої половини його у шлак з високим вмістом свинцю. Останній розливається в блоки і поступає в шахтну піч для відновлення.

У цьому процесі поєднуються переваги печі Isasmelt для плавки і шахтної печі для відновлення. Переваги печі Isasmelt полягають в тому, що з частини матеріалу прямо виплавляється чорновий свинцю, зменшуючи тим самим потрібну на відновлення продуктивність шахтної печі. Більш концентровані за SO₂ пічні гази після охолодження і знепилювання придатні для виробництва сірчаної кислоти. Крім того, процес Isasmelt виключає агломерацію, що дозволяє істотно скоротити викиди газів і пилу в навколишнє середовище. Вироблюваний в печі Isasmelt шлак містить менше сірки, ніж агломерат, і, таким чином, гази шахтної печі, що відходять, мають нижчу концентрацію SO₂, ніж у разі роботи шахтної печі на агломераті. Шахтна піч є прийнятним металургійним агрегатом для відновлення свинцевого шлаку до металу, а отримувані при цьому відвальні шлаки містять, як правило, 1,0... 1,5 % свинцю. Відпрацювання процесу відновлення шлаку плавильної печі з TSL-фурмою протягом ряду років проводився на шахтній печі в Юн'ане (Китай), оскільки на завод поступав шлак з Норденхама, Німеччина (піч Ausmelt Metaleurop Group).

1.7.5.3 TSL-процес

Системи TSL здатні переробляти різні за якістю матеріали — від високосортних концентратів або вторинних матеріалів до низькоякісних кеків і шлаків інших плавильних печей. Системи TSL також можна відрегулювати відповідно до типу сировини, рівня вологи і вмісту свинцю, що дозволяє отримувати товарну продукцію належної якості.

Концентрати з високим вмістом свинцю (>50 %) плавлять прямо на чорновий свинець і шлак (з подальшою переробкою останнього). Низькосвинцеві концентрати (≤50 % свинцю) або пла-

влять з великим оборотом возгонів, щоб виробляти чорновий свинець і малосвинцевий шлак, який потім фьюмінгують для кінцевого очищення, або з концентратів повністю відганяють свинець і проводять дві плавки возгонів для виробництва чорного свинцю і відвального шлаку. Набір умов протікання процесу залежно від вмісту свинцю в концентратах представлено в табл. 1.19.

Таблиця 1.19 – Показники TSL-плавки концентратів різної якості

| Якість концентрату | Вміст свинцю, % | Температура плавки, °C | Пряме витягування Pb в чорновий метал, % | Вміст Pb у шлаку, % | Розподіл, % | | Сумарне витягування свинцю з рециклом возгонів, % |
|--------------------|-----------------|------------------------|--|---------------------|-------------|---------|---|
| | | | | | шлак | возгони | |
| Високої якості | 60...80 | 1000...1100 | 75...85 | 40...60 | 5...15 | 5...15 | 90 |
| Середньої якості | 45...60 | 1100 | 35...60 | 25...40 | 25...45 | 15...20 | 55...75 |
| Низької якості | <45 | 1150...1250 | 20...50 | 20...30 | 30...50 | 20...30 | 50...70 |

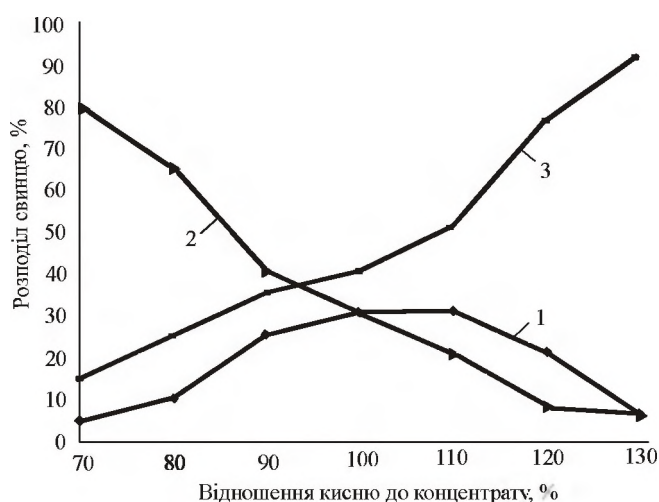
Аналогічні залежності отримуються і при переробці вторинної свинцевої сировини і напівпродуктів, які плавлять у відновних умовах. Як видно з даних табл. 1.19, для низькоякісних свинцевих концентратів пряме витягування свинцю в метал знаходиться на низькому рівні і при певному вмісті свинцю в початковій сировині стає економічно недоцільно отримувати чорновий свинець при плавці в печі TSL. Це підтверджується практикою заводу в Цумебе (Намібія), коли були вимушені перейти з 40 % свинцю в концентратах на 20...30 % і менш, у зв'язку з чим змінили концепцію виплавки чорного свинцю на отримання свинцевих возгонів.

Також товарним продуктом є свинцеві возгони від переробки цинкових свинецьсвмістних кеків і шлаків свинцевої плавки в інших пічних агрегатах.

У разі ведення TSL-плавки на отримання чорного свинцю небажане утворення возгонів можна зменшити зниженням температури до значення, що визначається рідкотекучістю шлаку в печі. Високий кисневий потенціал також знижує активність сульфідів свинцю і таким чином пригнічує утворення возгонів, в першу чергу

PbS, що є найбільш летючим з'єднанням в даній системі. Проте високий кисневий потенціал приводить до великого переходу свинцю в шлак. Тому максимум прямого переходу свинцю в метал досягається рівновагою швидкостей сублимації свинцю і переходу його в шлак. Різними дослідниками були виконані експерименти і розрахунки з розподілу свинцю між продуктами плавки залежно від відношення кисню до концентрату в системі.

На рис. 1.89 показано, що при переробці свинцевого концентрату, що містить 50 % Pb, максимальне витягування свинцю в метал не перевищує 30 %, а з урахуванням переробки пилу складає 50...55 %.



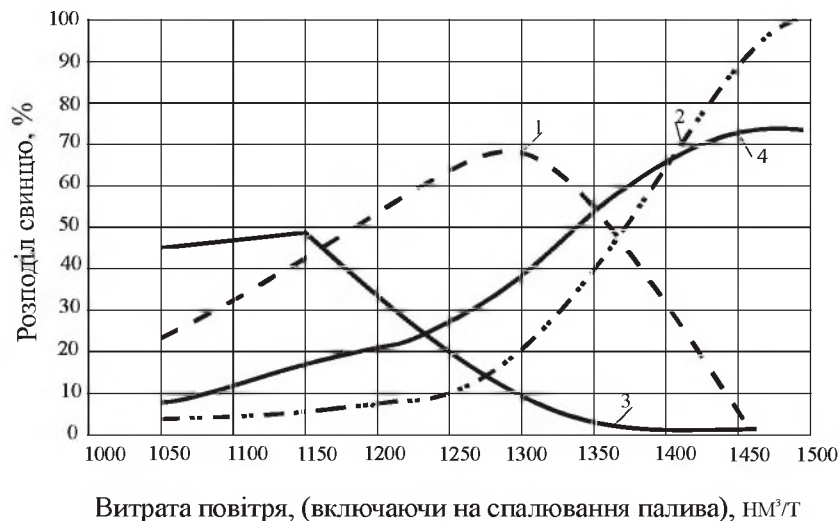
1 – метал, 2 – возгони, 3 – шлак

Рисунок 1.89 – Розподіл свинцю між матеріалами плавки при переробці концентрату з вмістом 59 % Pb

Проте не обумовлена температура, щодо якої досліджувався процес (ймовірно 1100...1150 °C). На рис. 1.90 представлений теоретичний розподіл свинцю між шлаком, металом і возгонами для плавки 60 % свинцевого концентрату в печі компанії Hindustan Zinc Limited (HZL).

Як видно з рис. 1.89 і 1.90, процес чутливий до кількості повітря, що подається на плавку. В прикладі для HZL-плавки збільшення витрати повітря на 50 $\text{м}^3/\text{т}$ концентрату може змінити ступінь переходу свинцю в метал з 65 до 70 %.

Слід мати на увазі, що розрахунки виконувалися для рівноважних умов і передбачалося, що шлак, початковий матеріал і інжектуєміє газы повністю перемішуються.



1 – Pb, 2 – PbO, 3 – PbS, 4 – Pb в шлаку

Рисунок 1.90 – Модель розподілу свинцю в HZL – плавці для типового концентрату

У реальності система не знаходиться в рівновазі унаслідок впливу ряду чинників:

- гази, що інжектуються, контактують тільки з малою частиною об'єму печі і перехід кисню від газів до рідини визначається через окислення Fe^{+2}/Fe^{+3} ;

- час перемішування шлаку в області, що розташована вище за кінець фурми, становить близько 2 хвилин, тоді як в області нижче за фурму воно складає 20 хвилин;

- концентрат і оксиди в шихті перемішані і при падінні в шлакову ванну починають реагувати один з одним до того, як вони диспергують в шлаку; аналогічно вони контактують з газами, включаючи вологу і реакційні гази, але не з газоподібними компонентами палива.

Тому втрати свинцю з возгонами можуть бути менше, ніж у разі рівноваги. Практика проведення плавок на заводі HZL підтвердила можливість прямого витягання свинцю з концентрату на рівні 65...70 % при загальному витягуванні (з урахуванням переробки пилу) - 95 %. Останнє втрачається з відвальним шлаком і цинковими взгонами, що відправляються на цинковий завод.

Таким чином, максимально збільшити прямий вихід свинцю в метал при плавці можна: підвищенням вмісту свинцю в концентраті; збагаченням дуття киснем (до певної межі); зниженням температури; зменшенням кількості сірки в сировині (за рахунок меншої концентрації сульфіду свинцю).

При розробці технології переробки свинецьвмістних матеріалів в печах з фурмою, що занурюється, на HZL проводилися дослі-

дження з підбору складу шлаку для того, щоб вирішити наступні завдання:

- перешкоджати зносу вогнетривів шляхом захисту настилами;
- зменшити знос фурми за рахунок утворення на ній шлакової кірки;
- забезпечити належну рідкотекучість шлаку, збільшуючи таким чином масопередачу в печі і перешкоджаючи закупорці зливних отворів;
- уникнути піностворення.

У підборі оптимального складу плавильного шлаку використовувалася комбінація експериментів і термодинамічних розрахунків. На рис. 7.20 приведена фазова діаграма промислової шлакової системи, що побудована на підставі комп'ютерних розрахунків і включає PbO, CaO, SiO₂, FeO и Fe₂O₃.

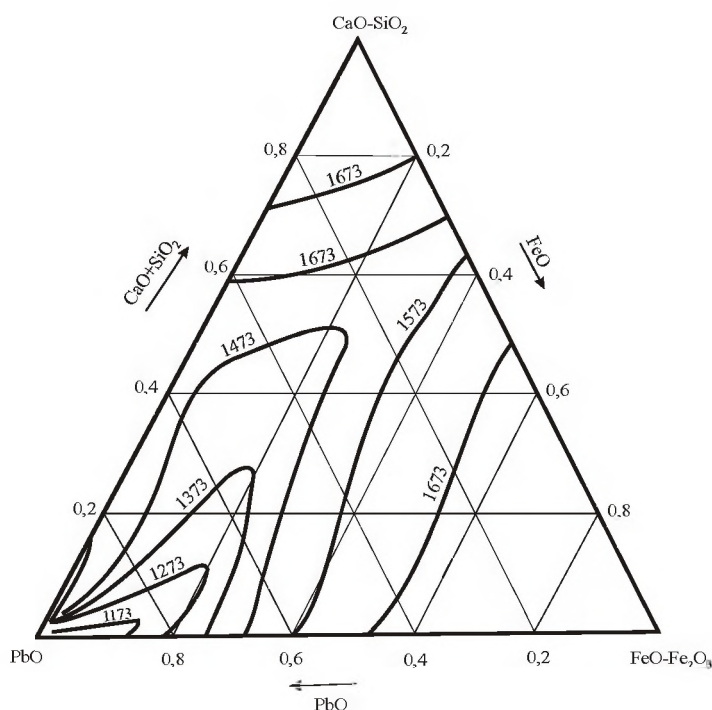


Рисунок 7.20 – Лінії ліквідусу в системі PbO-(CaO-SiO₂)-(FeO-Fe₂O₃) при температурах 1173...1673 К, тиску 1,01325 Па і відношенні CaO:SiO₂=1 і FeO:Fe₂O₃=0,5

У високосвинцевих шлаках, що отримані на стадії плавки, оксид і силікат свинцю служать як флюс, що знижує температуру плавлення шлаку.

Типовий склад шлаків при плавці концентратів в печі HZL, %: 40...60 Pb; 10...20 SiO₂; 5...10 CaO; 10...30 (FeO+Fe₂O₃); 5...15 Zn, причому вміст цинку в шлаку залежить від початкової сировини. Шлаки, що містять більше 15 % цинку, зазвичай дуже в'язкі для процесів, що протікають у ванні розплаву, унаслідок присутності в

них тугоплавких сполук. Тому стараються максимально понизити концентрацію цинку в плавильному шлаку. І хоча шлаки різних печей з розплавленою ванною істотно відрізняються за складом, з зростанням концентрації цинку в них прагнуть підтримувати відношення $\text{SiO}_2:\text{Fe}$ ближче до 1, а $\text{SiO}_2:\text{CaO}=1,60\dots 1,45$, щоб забезпечити шлаку можливість текти з мінімальним осадженням другої фази.

Шлаки печей HZL крім свинцю у великих кількостях містять і інші цінні складові (Sb, Zn, Ag і так далі), у зв'язку з чим при подальшій переробці шлаків може передбачатися їх витягання.

На другій стадії TSL-процесу (відновлення шлаку) в піч через фурму інжектуються вугілля і у міру зменшення концентрації свинцю в шлаку з 40 до 15 % температура ліквідусу шлаків, що містять оксид свинцю, швидко збільшується з $1000\dots 1100$ °C до $1150\dots 1250$ °C. Тому стадія відновлення високосвинцевого шлаку в печі TSL повинна здійснюватися при ретельному контролі відновних умові процесу і підвищенні температури.

Перешкодою для осадження фериту цинку або магнетиту з багатих цинком і залізом шлаків зі збільшенням в'язкості шлаку за рахунок заміщення PbO на CaO може служити флюсування початкової шихти TSL-процесу вапняком.

Шлаки стадії відновлення TSL-процесу переробки свинцевих концентратів і вторинної свинцевої сировини зазвичай містять 2...5 % свинцю (в середньому 3 %), але достатньо багаті за цинком (8...12 %), якщо він присутній в початковій сировині. Ці шлаки розміщуються на звалищах промислових відходів або можуть поступати на наступну стадію збіднення (фьюмінгування).

Фьюмінгування шлаків також може проводитися в печі TSL при введенні додаткової кількості відновника і підвищенні температури до $1250\dots 1350$ °C. Технологія конкурентна по відношенню до інших способів відновної продувки і забезпечує отримання бідних шлаків, що містять <1 % свинцю і 3...5 % цинку.

Шлаки з печі збіднення легко проходять тести на токсичність (табл. 1.20). Тому вони можуть бути продані в будівельну індустрію (для цементної промисловості, як баласт при будівництві доріг і так далі) або йти у відвал (без поховання). Зниження виходу воз-

гонів і газів, що відходять, забезпечується конструкцією печі з мінімальним числом спеціально ущільнених отворів. Під час роботи піч знаходиться під розрідженням від 20 до 40 Па, димососи протягують гази і возгони на переділ пиловловлювання. Гази обох стадій охолоджуються і очищаються з використанням як традиційного устаткування для технологічних газів, так і нестандартного устаткування. Гази з стадії плавки переробляються на сірчаноокислотній установці або очищаються в скрубєрі від двооксиду сірки.

Таблиця 1.20 – Типові тести на токсичність шлаків, що отримані при плавці свинцевих кеків, при елююванні в розчині

| № тесту шлаку | Вміст, мг/л | | | | | | | |
|------------------|-------------|--------|------|-------|--------|---------|------|-------|
| | Ag | As | Ba | Cd | Cr | Hg | Pb | Se |
| 5 | <0,005 | <0,005 | 4,31 | 0,051 | <0,020 | 0,0007 | 0,23 | 0,011 |
| 6 | <0,005 | <0,005 | 5,51 | 0,062 | <0,020 | <0,0005 | 0,23 | 0,017 |
| 7 | <0,005 | <0,005 | 6,22 | 0,026 | <0,020 | <0,0005 | 0,31 | 0,007 |
| Стандарт | 5,0 | 5,0 | 100 | 4,0 | 5,0 | 0,2 | 5,0 | 1,0 |

При плавці сировини в печах TSL утворюється мала кількість пилу, механічне віднесення складає приблизно 1 %. Відбувається концентрація летючих домішок (As, Cd, Sb, Zn) в свинцевих возгонах. Розглянемо, як розподіляються елементи-домішки. Завдяки сильно окислювальним умовам на стадії плавки свинцевих концентратів основна маса таких домішок, як As, Sb, Sn, потрапляє у шлак. Частина домішок As, Sb, Sn, що перейшли у возгони, повертаються в цикл плавки і шлакуються пізніше. Отримуваний при плавці в печі чорновий свинець містить лише незначні кількості цих домішок. У чорновий свинець переходять благородніші метали, такі як Bi, Cu, Ag, Au і платиноїди. Перехід в шлак металів-домішок з урахуванням переробки пилу при плавці низькоякісних концентратів на заводі в Цумебе (Намібія) складало, %: 77,1 Sb; 97,9 Cu; 98,4 As; 99,0 Ag, 96,9 Au. Слід підкреслити, що в цьому випадку навіть при переробці концентрату, що містить 6,6 % Cu і 3,4 % As, не відбувалося утворення штейну або шпейзи. В той же час є дані про такий розподіл міді при плавці 60 % свинцевого концентрату в печі Isasmelt: 50 % - у метал і 50 % - у високосвинцевий шлак. На першій стадії процесу – плавці, в шихту печі у якості ко-

лектора додавали металеву мідь. Її окисляли, переводячи в шлак. Дорогоцінні метали концентрувалися в металевому розплаві, що поступає надалі на афінажний завод.

Тривала служба футеровки - вирішальна частина успіху будь-якого пірометалургійного процесу. Удосконалення футеровки ведеться шляхом підбору і модифікації вогнетривів, установки охолоджуючих систем, моніторингу обслуговування. І якщо при перших впровадженнях процесів (особливо Isa-плавки) однією з основних проблем була недовговічність футеровки, то зараз термін служби її стабільно складає більше двох років (в середньому 2,5 роки). Тривалість експлуатації вогнетривів при плавці свинцевих концентратів і вторинних матеріалів в Isasmelt-печі на даний час складає 450 діб. Знос футеровки печі на стадії відновлення значно більше, чим на стадії плавлення, і це є, разом з рештою нюансів, однієї з причин відмови від другої стадії TSL-технології на заводах компаній BRM, Metaleurop.

Проте слід зазначити, що всі технології з плавкою у ванні (QSL, TSL, Kaldo, SKS і ін.) в порівнянні з технологіями із зваженою плавкою мають меншу кампанію вогнетривів. Хоча фурми TSL відносяться до тих, що не витрачаються, але їх наконечники, не дивлячись на утворення на фурмі захисної плівки замерзлого шлаку, потребують періодичної заміни. Поки не знайдено способу запобігти витраті наконечників. Тривалість експлуатації наконечника фурми, за різними даними, відрізняється: для Isa-плавки - від 8...12 діб до одного місяця. За інформацією, на заводі в Норденхаме (Isasmelt-технологія) наконечник фурми наварюють раз на день. Сама фурма витримує до заміни декілька тижнів, причому часто заміні піддається лише секція з подачею захисного повітря. Заміна наконечника фурми і самої фурми здійснюється за допомогою механізмів за 40...60 хвилин.

Відмічено, що термін експлуатації фурми трохи коротшає при зниженні тиску дуття і збільшенні збагачення його киснем. Контроль за управлінням процесу і, в першу чергу, за рухом фурми в печі дозволяє мінімізувати знос її наконечника. При цьому наконечник фурми завжди повинен знаходитися у ванні розплаву і забезпечувати необхідне перемішування.

1.7.6 Вплив на процес плавки дуття, що збагачене киснем

При відпрацюванні Isasmelt-процесу стосовно плавки мідних концентратів було показано, що на повітряному дутті питома продуктивність печі з внутрішнім діаметром 2,3 м складала 15 т/год. концентрату. Збагачення дуття киснем до 25 % дозволило підвищити питому продуктивність печі до 25 т/год., а при збагаченні дуття до 33...35 % питома продуктивність печі досягла 50 т/год.

Збільшення вмісту кисню в дутті зменшує витрату палива, а також утворення возгонів. Так, при пуску свинцевої технології на заводі в Маунт-Айза збагачення дуття киснем до 35 % понизило перехід свинцю в возгони на 40 %. Проте, зростання концентрації кисню в дутті негативно позначається на службі фурми.

Залежно від типу сировини, що переробляється, і кінцевого товарного продукту ступінь збагачення дуття киснем може варіюватися. Так, плавка мідних концентратів в печі Isasmelt на мідний штейн ведеться при збагаченні дуття киснем не менше 50 %, а на ряді заводів – 65...80 %. В той же час найбільший вміст кисню в дутті при плавці свинцевих матеріалів в печах Isa і Ausmelt складає 40 % (Metaleurop, Korea Onsan), певною мірою збагачення дуття киснем обмежується необхідністю подачі повітря для охолодження фурми. З розгляду практики роботи ряду заводів, що застосовують плавку з фурмою TSL, видно, що основними перевагами процесу є:

- інтенсивне і контрольоване перемішування ванни розплаву;
- можливість переробки матеріалу широкого діапазону - від грубо роздроблених руд і кускової сировини до шламів і тонких концентратів, що вдуваються в піч через фурму;
- мінімальна шихтопідготовка, можливість переробляти пасти і кеки після фільтрації;
- проста конструкція печі, що забезпечує при будівництві значно менші капітальні витрати, чим при інших технологіях;
- можливість переробляти первинну і вторинну свинцеву сировину, починаючи з малосвинцевих продуктів (2...6 % Pb) і кінчаючи багатими за свинцем матеріалами (70...80 %);
- покращені екологічні показники, що забезпечуються в основному за рахунок повного укриття печі, що працює під негативним тиском, і герметизації всіх отворів спеціально сконструйованими пристроями.

Зазначимо, що з економічних міркувань жоден завод, що пе-

переробляє в печах Isasmelt рудну сировину і багату вторинну сировину (використані батареї, кеки, скрап) і що веде пряму плавку на чорновий свинець, на даний час не витягує цинк фьюмінгуванням. Цинк у вигляді возгонів (часто в суміші з возгоном свинцю) витягують з бідної свинцем сировини кольорової металургії.

1.8 Техніка безпеки при виробництві свинцю

При переробці свинецьвмістної сировини в шахтних, відбивних, дистиляційних і купеляційних печах, робота яких пов'язана з виділенням великої кількості газів, необхідно забезпечити надійну роботу всіх вентиляційних пристроїв для їх видалення з робочої зони і подальшого очищення. У цехах і його відділеннях при роботі з розплавами свинцю необхідно строго дотримуватися правила особистої гігієни: не приймати їжу на робочому місці, полоскати рот, митися після роботи, умиватися перед їдою, містити в справності спецодяг, не палити на робочому місці.

Робота в рафінувальному цеху (завантаження котлів рідким або твердим свинцем, перевезення від котла до котла блоків з оборотами, підвезення до котлів ящиків з реагентами, совків, шумівок, мішалок і насосів) пов'язана з постійним рухом кранів, що несуть значну вагу.

У зв'язку з цим необхідно ретельно і систематично перевіряти надійність установки якорів, міцність ланцюгів, проушин і інших пристосувань, що служать для захоплення вантажів краном. Категорично забороняється стояти під краном, що несе вантаж. Рух крана необхідно попереджати сигналами, з шляху руху вантажу всім робітникам необхідно відійти.

Другу небезпеку для обслуговуючого персоналу представляє здатність рідкого свинцю вибухати при зіткненні з холодними і вологими предметами. У цеху завжди є декілька заповнених свинцем котлів. При зануренні в ці котли холодних або сирих ломів, шумівок, насосів і ін. свинець сильно розбризкується і може при цьому викликати важкі опіки у тих, що працюють в цеху, тому всі занурювані в казан інструменти і устаткування повинні бути заздалегідь підігріті. Опускати їх в казан слід поволі і обережно. Таке ж обережне звернення потрібне і при роботі з лугами. Їдкий луг і в твердо-

му вигляді при попаданні на шкіру викликає важкі опіки, а при попаданні в очі може привести до сліпоти. Тому, починаючи з моменту оброблення і завантаження луги в апарат для рафінування і до вивантаження в рідкому вигляді в грануляційний жолоб або в твердому вигляді в ящики для зберігання і перевезення, всі роботи повинні проводитися з крайньою обережністю, в спецодязі і захисних окулярах.

При роботі в рафінувальному цеху необхідно користуватися суконним спецодязом, валянками і повстяним капелюхом. Штани-ни брюк слід надягати поверх валянок для попередження попадання у валянки бризок металу або лугу. В процесі роботи рафінувальникам часто доводиться проводити ряд операцій, стоячи на борту котла. В цьому випадку робота без установки огорожі категорично заборонена. Втрата рівноваги в результаті невірної руху за відсутності огорожі у котлів може привести до падіння в котел з розплавленим свинцем. Отже, не дивлячись на деяку незручність, зв'язану із застосуванням огорожі, робота без неї недопустима. При температурі, при якій проходять рафінувальні процеси в котлах, свинець не випаровується, проте великі поверхні теплового випромінювання створюють для тих, що працюють, важкі умови праці.

Отруєння свинцем, або плумбізм, є одним з найпоширеніших професійних захворювань серед робітників на виробництвах, де переробляють свинець або його сплави і сполуки. До таких виробництв в першу чергу відносяться підприємства, в яких проводиться плавка і переробка свинцевих руд, потім акумуляторна, барвіста, гончарна промисловість, поліграфічні підприємства і тому подібне. Причинами отруєнь свинцем є отруйні властивості свинцю і його сполук. Виключенням є, мабуть, один лише свинцевий блиск. Переробка свинцю у всіх стадіях неминуче пов'язана з утворенням пилу і диму, що містять свинець і його сполуки, що може привести службовців до отруєння. Пил і дим потрапляють в організм людини через рот, ніс (дихальні шляхи) і через травний тракт. Проникнення свинцю через непошкоджену шкіру не доведене.

З шлунку свинець проникає в кишечник, а звідти в печінку і нирки. Свинець, що потрапив в дихальні шляхи, поступає безпосередньо в кров. Найлегше вражаються свинцем печінка, нирки і ки-

шечник. Про поразку внутрішніх органів при плумбїзмі говорить ряд симптомів, а саме: свинцеві коліки (ріжучий біль в нижній частині живота), підвищення кров'яного тиску, хвороби печінки і нирок. Оскільки для самозахисту організм прагне можливо швидше відкласти циркулюючий в нїм свинець в кістках, то необхідно цьому сприяти. Досягається це відповідною дієтою: приймають якомога більше молока, кальцію і лужну їжу (овочі, фрукти, яйця). Коли явища гострого отруєння усунені, то необхідно поклопотатися про виведення відкладеного в організмі свинцю. Для цього замість лужної дають, кислу їжу з великою кількістю м'яса, печінки, до цього приєднують у великих дозах фосфорну кислоту. Замість фосфорної кислоти можна давати по 10...12 г на день хлористого амонію або йодистий калій. Таке лікування слід періодично переривати і починати знову. При плумбїзмі розрізняють три стадії отруєння.

Перша стадія - порушення травлення, металевий присмак, сині ясна над рїзцями, що пояснюється виділенням сірчистого свинцю під слизистою оболонкою (осадження свинцю сірководнем, що виходить при розпаді білків).

Друга стадія - свинцеві коліки у вигляді ріжучого болю в нижній частині животу повний запір, неїддатливий дії навіть найсильніших послаблюючих, знижена температура тіла, болі в суглобах, що колють, поява тремтіння кінцівок, іноді тимчасова сліпота протягом декількох днів, анемія, зменшення гемоглобіну в крові.

Третя стадія - захворювання центральної нервової системи, ослаблення м'язів, захворювання нирок і мозку. Хворий не в силах підняти руки, м'язи атрофуються. Захворювання мозку буває зазвичай смертельним.

Хворі плумбїзмом вельми часто страждають також легневим туберкульозом, оскільки плумбїзм ослабляє організм і повертає його до туберкульозу. Плумбїзм часто викликає у жінок передчасні пологи. Діти, матери хворої плумбїзмом, що харчуються молоком, також отрууються. Небезпека отруєння свинцем особливо велика унаслідок того, що ця отрута не виявляє себе ні за запахом, ні за кольором, ні на смак, і результати його дії виявляються не відразу, а іноді через тижні і навіть місяці. Не дивлячись на таку небезпеку отруєння свинцем, було б великою помилкою думати, що плумбїзм

є неминучою хворобою для тих, що працюють на свинцевому заводі. При проектуванні заводу і його експлуатації необхідно провести цілу низку заходів, які усувають для трудящих небезпеку отруєнь свинцем. Заходи ці можуть бути приведені за наступними трьома напрямками:

- поліпшення загальних умов праці;
- дотримання трудящими відповідних заходів санітарії і гігієни;
- зміцнення організму працівників в боротьбі з отруйливою дією свинцю і його сполук.

В процесі переробки свинецьвмістної сировини необхідно прагнути до максимальної механізації і автоматизації всіх технологічних операцій, а також оснащення виробництва найбільш сучасним устаткуванням. Механізація виробництва з використанням найбільш досконалого устаткування дозволяє окрім зменшення кількості обслуговуючого персоналу на даному виробництві значно поліпшити умови праці робочих і санітарно-гігієнічну обстановку у цехах.

Для того, щоб свинцеві пари і пил не забруднювали повітря у цехах свинцевого виробництва передбачається локалізація всіх виділень пилу і газів. Для цього влаштовуються аспіраційні укриття з системою газоходів, по яких вони виводяться на газопиловлівлюючі установки (пилові камери, циклони, рукавні фільтри, вентилятори, димарі), де вони очищаються від пилу і через трубу викидаються в атмосферу. При цьому аспіраційні укриття, робота вентиляційних і газоочисних установок повинні забезпечувати вміст свинцю в повітрі виробничих приміщень не більше $0,01 \text{ мг/нм}^3$. Ефективність роботи витяжних пристроїв повинна регулярно перевірятися. Хороша тяга в печах значно знижує можливість проникнення свинцевої пари в приміщення цеху. Окрім витяжної вентиляції в цеху обов'язково повинна бути також і вентиляція припливна. Місця відбирання повітря для вентиляції повинні бути винесені за межі цеху і забезпечені спеціальними фільтрами. Холодні аспіраційні гази прямують на охолодження гарячих технологічних газів в змішувач перед рукавними фільтрами до температури $+90 \text{ }^\circ\text{C}$. З санітарних заходів для запобігання отруєнню свинцем необхідне ретельне дотримання чистоти у всіх робочих приміщеннях,

зволоження матеріалів, що переробляються, підлоги, часте миття рук з сірчаним милом або водою з виннокислим амонієм, заборона їжі під час роботи, заборона вживання спиртних напоїв, куріння, носіння довгих нігтів. При роботі в місцях із запиленим повітрям слід надягати респіратори. Для їжі на заводі відводяться особливі, чисті приміщення з пристроями для умивання. Необхідні щоденний душ і періодичний лікарський огляд. З заходів щодо зміцнення організму працівників в боротьбі з отруйливою дією свинцю і його сполук необхідно наступне. Перед роботою слід добре поїсти і випити молоко, що видається як протиотрута. Не пити алкоголю. По можливості уникати кислих страв, вживаючи переважно жирну їжу. При перших ознаках отруєння свинцем звернутися до лікаря. При значному отруєнні, яке важко піддається лікуванню, потрібно перейти на іншу, легшу і нешкідливу роботу, і не повертатися на стару до повного зникнення ознак отруєння.

Виконання всіх правил з техніки безпеки і охорони праці зводиться до мінімуму можливість свинцевого отруєння тих, що працюють на свинцевих підприємствах.

Контрольні питання до розділу 1

1. Основні фізичні і хімічні властивості свинцю, фізіологічна дія свинцю.
2. Стандартні марки свинцю, їх призначення.
3. Вплив домішок на властивості свинцю.
4. Застосування свинцю і його сполук в промисловості.
5. Світовий ринок свинцю, основні виробники і споживачі.
6. Свинцева рудна база.
7. Збагачення сировини, мінерали свинцевих руд.
8. Форми знаходження в свинцевій сировині супутніх елементів.
9. Основні завдання металургії свинцю.
10. Сучасний стан виробництва свинцю.
11. Технологічна схема пірометалургійного одержання свинцю.
12. Призначення агломеруючого випалу свинцевих концентратів.
13. Технологічна схема свинцевої агломерації.
14. Форми знаходження основних елементів в свинцевій шихті.
15. Хімічні реакції, що відбуваються при випалі свинцевих концентратів.
16. Визначення умов технологічного режиму за діаграмами стану Me-S-O.
17. Особливості кінетики і механізму випалу свинцевих концентратів.
18. Мінералогічний склад готового свинцевого агломерату.
19. Способи шихтовки агломераційних цехів.

20. Конструкція стрічкової агломашини.
21. Робота агломераційної машини, що працює під дуттям або з просмоктуванням повітря.
22. Основні технологічні показники процесу агломерації.
23. Пил і газу процесу агломерації.
24. Суть шахтної плавки свинцевого агломерату.
25. Особливості термодинаміки процесу відновної шахтної плавки.
26. Поведінка свинцю і інших компонентів шихти при шахтній плавці.
27. Основні властивості шлаків свинцевої плавки.
28. Хімічний склад штейну і шпейзи свинцевої плавки.
29. Конструкція шахтної печі, призначення основних вузлів.
30. Технологічні показники шахтної плавки.
31. Суть реакційної плавки.
32. Хімічні процеси, що йдуть при реакційній плавці.
33. Особливості горнової плавки свинцевих концентратів.
34. Конструкція горну для виплавки свинцю реакційним способом.
35. Особливості плавки в короткобарабанній печі, її конструкція.
36. Особливості плавки свинцевого концентрату в електричній печі.
37. Суть содової і лужної плавки в електричних печах.
38. Хімізм содової і лужної плавки.
39. Переваги і недоліки лужного електроплавлення.
40. Особливості низькотемпературної лужної свинцевої плавки.
41. Задачі і продукти рафінування чорного свинцю.
42. Технологічна схема рафінування веркблею.
43. Суть грубого і тонкого знеміднення.
44. Практика знеміднення чорного свинцю.
45. Апаратура для періодичного і безперервного рафінування.
46. Особливості рафінування свинцю від телуру.
47. Способи очищення свинцю від миш'яку, сурми і олова.
48. Апаратура для періодичного і безперервного лужного рафінування свинцю.
49. Способи видалення благородних металів зі свинцю.
50. Суть очищення свинцю цинком від срібла.
51. Технологічна схема знесріблення свинцю цинком.
52. Схема апарату для безперервного знесріблення свинцю.
53. Хімізм окислювального рафінування свинцю від цинку.
54. Суть хлорного рафінування свинцю від цинку.
55. Особливості лужного знецинкування свинцю.
56. Суть вакуумного знецинкування свинцю.
57. Схеми установок для вакуумного рафінування свинцю.
58. Основи зневісмучення свинцю кальцієм і магнієм.
59. Технологічна схема очищення свинцю від вісмуту.
60. Устаткування для розчинення кальцію і магнію у свинці.
61. Хімізм очищення свинцю від кальцію і магнію.
62. Теоретичні основи електролітичного рафінування чорного свинцю.

63. Марки свинцю високої чистоти, способи їх одержання.
64. Схема електролізера з біполярними амальгамовими електродами.
65. Суть процесу фьюмінгування шлаків.
66. Схема фьюмінг-печі.
67. Суть процесу вельцювання.
68. Робота трубчастої вельц-печі.
69. Суть електротермії шлаків.
70. Переробка мідно-свинцевих штейнів.
71. Переробка шпейзи, пилу і возгонів.
72. Види проміжних продуктів рафінування свинцю.
73. Устаткування для плавки шлікерів.
74. Схема ретортної, вакуумної і електричної печей для дистиляції сріблястої піни.
75. Суть купеляції сріблястого свинцю.
76. Переробка вісмутових дросів.
77. Технологічна схема переробки шламу електролітичного рафінування свинцю.
78. Переваги процесів прямої виплавки свинцю.
79. Схеми реакторів для прямого одержання свинцю і умови плавлення в них.
80. Особливості технології TSL, Ausmelt і Isasmelt.
81. Схеми печей Ausmelt і Isasmelt.
82. Робота і конструкція установки КИВЦЕТ.
83. Технологічні схеми плавки з фурмою TSL.
84. Вплив збагачення дуття киснем на показники процесу плавки.
85. Технологічна схема переробки свинцевих концентратів хлоридним способом.
86. Особливості сульфатних гідрометалургійних методів переробки свинцевих концентратів.
87. Технологічна схема вилуговування свинцевої сировини азотнокислими розчинами.
88. Види небезпек при виробництві свинцю.
89. Стадії свинцевого отруєння, перша допомога.
90. Санітарні заходи для запобігання отруєнню свинцем.

2 МЕТАЛУРГІЯ ЦИНКУ

2.1 Загальні відомості

2.1.1 Основні властивості цинку

Цинк – елемент побічної підгрупи другої групи, четвертого періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Позначається символом Zn (лат. Zincum), має порядковий номер 30. Найбільш стійкий стан окислення Zn (II). Цинк (CAS-номер: 7440-66-6) перехідний метал голубувате-білого кольору. У чистому вигляді – досить пластичний. Домішки, навіть незначні, різко збільшують крихкість цинку. З хімічної точки зору цинк менш активний, чим лужні і лужноземельні метали, і активніший, ніж олово, свинець, мідь.

Основні фізичні і механічні властивості цинку:

| | |
|--|----------------------|
| Атомна маса | 65, 38 |
| Щільність при 20 °С, г/см ³ | 7, 13 |
| Температура, °С: | |
| плавлення | 419, 5 |
| кипіння | 906 |
| Теплота, кДж/моль: | |
| плавлення | 7,28 |
| випаровування | 114,8 |
| Теплопровідність, Вт/(м·К) | 116 |
| Молярна теплоємність, Дж/(К·моль) | 25,4 |
| Питома теплоємність, кДж/(кг·К) | 25,433 |
| Питомий електроопір при 20 °С, Ом·см | 5,9·10 ⁻⁶ |
| Модуль нормальної пружності, ГПа | 8 |
| Тимчасовий опір цинку, МН/м ² : | |
| литого | 120... 140 |
| деформованого | 200... 250 |
| відпаленого | 70... 100 |
| Межа текучості цинку, Па: | |
| литого | 75 |
| деформованого | 80... 100 |
| Відносне подовження цинку, %: | |
| литого | 40... 50 |
| деформованого | 42... 50 |

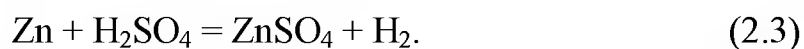
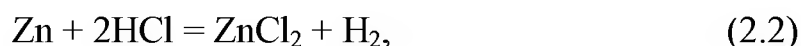
| | |
|---|------------------------|
| відпаленого | 10...20 |
| Твердість, НВ | 30...40 |
| Ударна в'язкість, кДж/м ² | 0,60...0,75 |
| Коефіцієнт лінійного розширення при 20...250 °С, град ⁻¹ | 39,7·10 ⁻³ |
| Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К) | 110,95 |
| Питома магнітна сприйнятливність | 0,175·10 ⁻⁶ |

До основних хімічних властивостей цинку можна віднести слідує. Зовнішня електронна конфігурація атома Zn 3d¹⁰4s². Нормальний окислювально-відновний потенціал, рівний 0,76 В, характеризує цинк як активний метал і енергійний відновник. На повітрі при температурі до 100 °С цинк швидко блякне, покриваючись поверхневою плівкою основних карбонатів. У вологому повітрі, особливо у присутності СО₂, відбувається руйнування металу навіть при звичайних температурах.

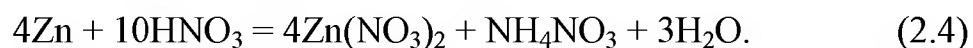
При нагріванні на повітрі при температурі більш 225 °С, а в струмі сухого кисню вище 150 °С цинк інтенсивно згорає голубуватим полум'ям з утворенням амфотерного білого оксиду ZnO:



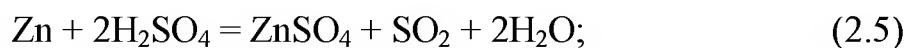
Сильні мінеральні кислоти енергійно розчиняють цинк, особливо при нагріванні, з утворенням відповідних солей. Тому, що у електрохімічному ряду напруги металів цинк знаходиться до водню, то витісняє його з неокисляючих кислот:



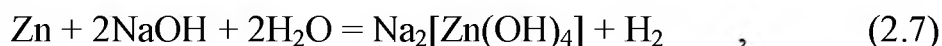
Взаємодіє з розбавленою азотною кислотою, утворюючи нітрат цинку і нітрат амонію:



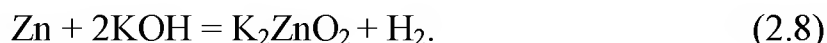
Реагує з концентрованими сірчаною і азотною кислотами з утворенням солі цинку і продуктів відновлення кислот:



Реагує з розчинами лугів з утворенням гідроксокомплексів:

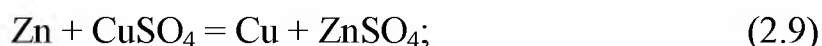


при сплаві утворює цинкати:



Оксид ZnO і гідроксид цинку $\text{Zn}(\text{OH})_2$ також проявляють амфотерні властивості. Вони нерозчинні у воді, але розчиняються в кислотах і лугах.

Інтенсивність дії кислот і лугів на цинк залежить від наявності в нім домішок. Чистий цинк менш реакційноздібний по відношенню до цих реагентів з-за високого перенапруження на нім водню. Тому дуже чистий цинк з розчинами кислот і лугів не реагує. Взаємодія починається при додаванні декількох крапель розчину сульфату міді CuSO_4 . Цинк витісняє метали, що стоять у ряді напруги правіше за нього, з розчинів солей і оксидів:



Сухі фтор, хлор і бром не взаємодіють з цинком на холоді, але у присутності пари води метал може запалати, утворюючи, наприклад, ZnCl_2 . Нагріта суміш порошку цинку з сіркою дає сульфід цинку ZnS . Сульфід цинку випадає в осад при дії сірководню на слабокислі або аміачні водні розчини солей Zn . Гідрид ZnH_2 виходить при взаємодії LiAlH_4 з $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ і інших з'єднаннями цинку; є металопоподібною речовиною, що розкладається при нагріванні на елементи. Нітрид Zn_3N_2 - чорний порошок, утворюється при нагріванні до 600°C у струмі аміаку; на повітрі стійкий до 750°C , вода його розкладає. Карбід цинку ZnC_2 отриманий при нагріванні цинку в струмі ацетилену. У воді солі цинку при нагріванні гідролізуються, виділяючи білий осад гідроксиду $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Відомі комплексні з'єднання, що містять цинк, наприклад $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ та інші.

З багатьма металами цинк утворює сплави, зокрема із залізом, нікелем, міддю, алюмінієм, сріблом, золотом, вісмутом і іншими. Здатність цинку давати сплави з сріблом і золотом використовують в металургії для витягання благородних металів. Властивості цин-

ку сильно міняються під впливом домішок. Свинець, вісмут, сурма, миш'як мають дуже малу розчинність в цинку і негативно впливають на його технологічні властивості. Олово, що знаходиться в цинку, при його твердінні виділяється у вигляді евтектики, плавкої при температурі 199 °С. Якщо в цинку одночасно присутні олово і свинець, утворюється потрійна евтектика з температурою плавлення 150 °С. При гарячій обробці тиском такий сплав легко руйнується. Залізо підвищує твердість і крихкість цинку. При вмісті заліза в цинку вище 0,2 % плющенню цинку важко із-за його підвищеної крихкості. Алюміній і мідь позитивно впливають на властивості цинку. При підвищеному вмісті свинцю, олова, кадмію або магнію швидкість корозії цинку зростає, особливо під дією гарячої води або пари. У контакті з більш електропозитивними металами швидкість корозії цинку різко зростає. У зв'язку з цим цинк застосовують як протектор (захисту) для всіх благородніших металів, за винятком свинцю.

2.1.2 Двокомпонентні діаграми стану цинку з іншими елементами

З такими елементами, як залізо, мідь, свинець та іншими цинк асоціює у рудних мінералах. З багатьма металами цинк утворює сплави, у тому числі із міддю, нікелем, алюмінієм і т.д. Виготовлення сплавів системи залізо-цинк утруднене. Залізо підвищує твердість і крихкість цинку. При вмісті заліза в цинку вище 0,2 % плющення цинку неможливе з-за його підвищеної крихкості. На рис. 2.1 представлено діаграму стану системи Fe-Zn, яку побудовано по сукупності даних робіт С. Будурова і П. Дж. Геллінгса зі співавторами.

Як видно, у α -Fe розчиняється 46% (по масі) або 42 % (ат.) Zn. Розчинність Zn в γ -Fe складає близько 8 % (по масі) або 6,9 % (ат.). Існує замкнута область твердого розчину на основі γ -Fe. Найближча до заліза сполука - фаза Γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) утворюється за перитектичною реакцією при температурі 780 °С. Фаза Γ має область гомогенності протяжністю 72...80 % (по масі) або 68,7...77,4 % (ат.) Zn. У багатій цинком частині діаграми стану проміжні фази δ_1 і ϵ утворюються за перитектичними реакціями при температурах 667+3 °С

і 531 ± 10 °С, мають області гомогенності протяжністю 88...93 % (по масі) або 86,2...91,9 % (ат.) і 95...96 % (по масі) або 94...95,3 % (ат.) Zn, відповідно.

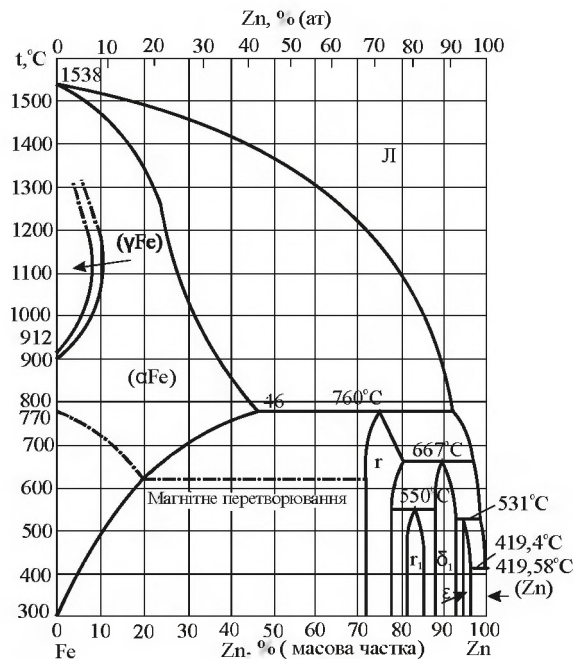


Рисунок 2.1 – Діаграма стану Fe-Zn

Фаза Γ_1 (FeZn_{13}) утворюється за перитектоїдною реакцією при температурі 550 ± 10 °С. Область гомогенності цієї фази знаходиться у межах 81...85 % (по масі) або 78,4...82,8 % (ат.) Zn.

Алюміній, мідь і нікель позитивно впливають на властивості цинку. Діаграма стану системи Al-Zn, за даними М. Хансена і К. Андерко, представлена на рис. 2.2.

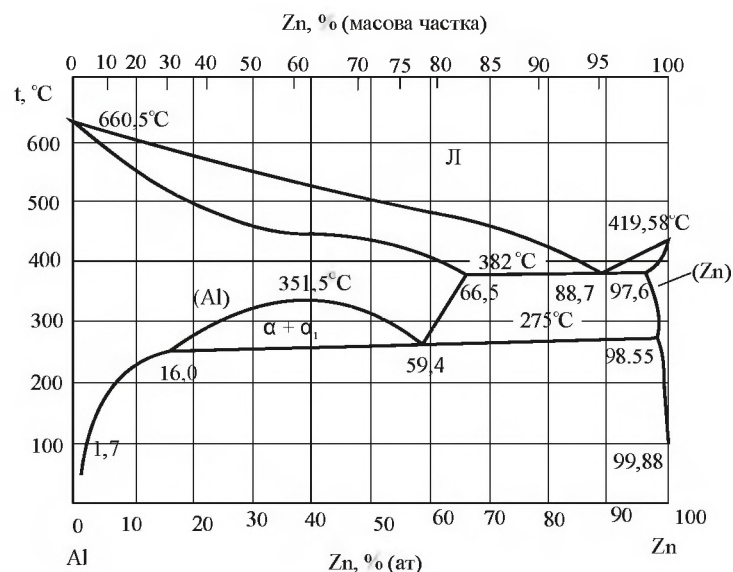


Рисунок 2.2 – Діаграма стану Al-Zn

Температури чистих металів приведені згідно існуючим стандартам. У системі спостерігаються дві нонваріантних рівноваги: евтектична – $Zn \leftrightarrow Al + \beta$ при температурі 382 °С і монотектоїдна – $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$ при температурі 275 °С, де α , α_1 - тверді розчини на основі Al, β – твердий розчин на основі Zn. Критична крапка на бінодальній кривій, що обмежує двофазну область $\alpha + \alpha_1$ має координати 351,5 °С і 39,5 % (ат.) Zn.

Максимальна розчинність Al в Zn при евтектичній температурі 382 °С складає 2,5 % (ат.), а розчинність Zn в Al – 33,5 % (ат.). Дж. Рівандом виявлено розшарування твердого розчину Al при старінні загартованих сплавів, що містять 6...30 % (ат.) Zn.

На рис. 2.3 наведена діаграма стану системи Cu-Zn за даними робіт Д. Джитсуки та ін.

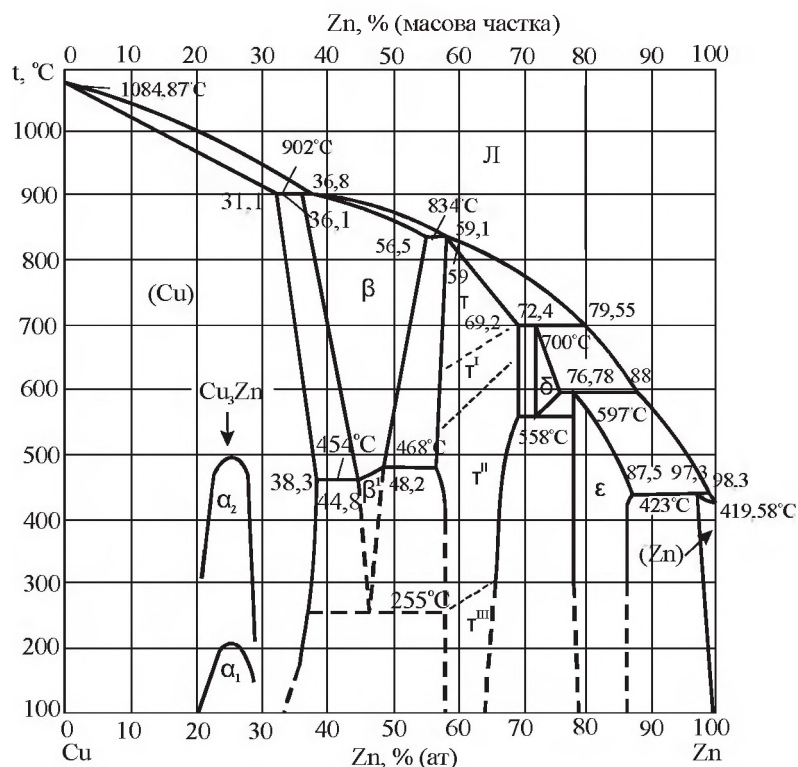


Рисунок 2.3 – Діаграма стану Cu-Zn

У системі Cu-Zn існують шість фаз. Фаза (Cu) кристалізується з рідини в інтервалі температур від температури твердіння Cu до 902 °С і при концентраціях до 36,8 % (ат.) Zn. У твердому стані в області (Cu) встановлено перетворення, які вказують на утворення з'єднання з формулою Cu_3Zn , що існує в двох модифікаціях: α_1 , α_2 . Фази β , γ , δ , ϵ , (Zn) утворюються за перитектичними реакціями. Об-

ласть фази β обмежена областю концентрацій 36,1 % (ат.) Zn при температурі 902 °C, 56,5 % (ат.) Zn при 834 °C; 48,2 % (ат.) Zn при 468 °C і 44,8 % (ат.) Zn при 454 °C. Фаза γ має широку область гомогенності, і максимальна протяжність її при температурі 558 °C складає 13 % (ат.). Фаза δ існує у вузькому температурному 700...558 °C і концентраційному інтервалах, а при температурі 558 °C зазнає розпад: $\delta \leftrightarrow \gamma'' + \epsilon$. Область ϵ фази знаходиться в межах концентрацій 78 % (ат.) Zn при температурі 597 °C і 87,5 % (ат.) Zn при температурі 423 °C. Фаза ϵ стабільна до кімнатної температури.

Розчинність Zn у (Cu) спочатку збільшується від 31,9 % (ат.) при температурі 920 °C до 38,3 % (ат.) при температурі 454 °C, а потім знижується і складає 34,5 % (ат.) при температурі 150 °C і 29 % (ат.) при 0 °C.

Розчинність Cu у (Zn) за даними У. Юм-Розері складає:

| | | | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Температура, °C | 400 | 350 | 300 | 250 | 200 | 150 | 95 |
| Розчинність Cu, % (ат.) | 2,61 | 2,14 | 1,62 | 1,23 | 0,95 | 0,60 | 0,40 |

Система Ni-Zn характеризується складним характером взаємодії компонентів, типовим для систем цинку з перехідними металами. Діаграма цієї системи, за даними П. Неша та І.І. Пена, представлена на рис.2.4.

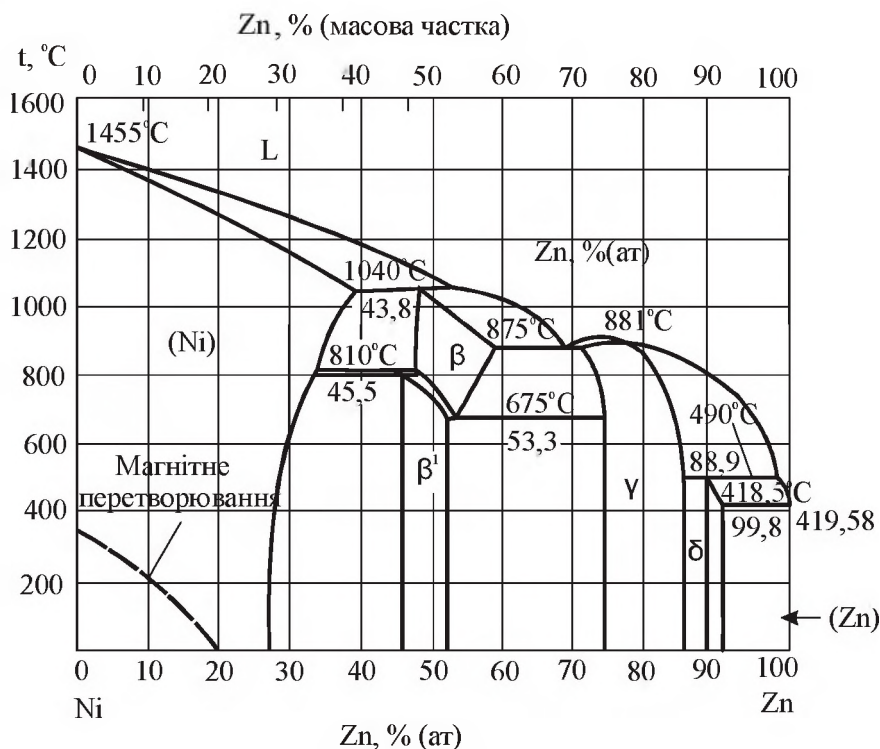


Рисунок 2.4 – Діаграма стану Ni-Zn

У системі існує широка область твердих розчинів на основі Ni і чотирьох проміжних фаз β , β^1 , γ і δ . Найближчі до Ni фази β і β^1 включають у область гомогенності еквіатомний склад. Високотемпературна фаза β утворюється за перитектичною реакцією $L+(Ni)\leftrightarrow\beta$ при 1040 °C і потім при температурі 675 °C евтектоїдно розпадається на фази β^1 і γ . Область гомогенності фази β тягнеться від 47,5 до 58,3 % (ат.) Zn. Фаза β погано фіксується гартом. Низькотемпературна фаза β , утворюється за перитектоїдною реакцією $(Ni)+\beta\leftrightarrow\beta^1$ при температурі 810 °C. Область гомогенності фази β^1 складає 45,3...51,8 % (ат.) Zn. Фаза γ кристалізується безпосередньо з розплаву при температурі 881°C. Область гомогенності фази γ 74...85 % (ат.) Zn. Цій фазі приписувалися також формули $NiZn_3$, Ni_3Zn_j0 , Ni_5Zn_2j , Ni_4Zn_{22} . В роботі Дж. Новера і К. Шуберта вказано, що фаза γ має поліморфне перетворення в інтервалі температур 500...600 °C. Найбільш багата за цинком фаза δ утворюється по перитектичній реакції $Ж+\gamma=\delta$ при температурі 490 °C і концентрації 8,89 % (ат.) Zn. Між δ і (Zn) протікає евтектична реакція при температурі 418,5 °C і концентрації 0,2 % (ат.) Ni. Розрахована кількість Ni в (Zn) при евтектичній температурі складає 0,23 % (ат.).

Здатність цинку давати сплави з сріблом і золотом використовують в металургії для витягання благородних металів. У системі Ag-Zn (рис. 2.5) метали необмежено розчиняються один в одному в рідкому стані, утворюють обмежені області твердих розчинів один в одному (Ag) і (Zn) і три проміжні фази: β , γ , ϵ [Л]. Фаза β утворюється за перитектичною реакцією $L+(Ag)\leftrightarrow\beta$ при температурі 710 °C і вмісті 36,7 % (ат.) або 26,0 % (по масі) Zn і володіє великою областю гомогенності, яка розташована в інтервалі концентрацій 36,7...58,6 % (ат.) при температурах 710...661 °C і 45,6...50,4 % (ат.) Zn при температурах 258...274 °C, відповідно.

Фаза γ (Ag_5Zn_8) утворюється за перитектичною реакцією $L+\beta\leftrightarrow\gamma$ при температурі 661 °C і вмісті 61,0 (ат.) Zn. Фаза ϵ утворюється за перитектичною реакцією $L+\gamma\leftrightarrow\epsilon$ при температурі 631 °C і вмісті 69,4 % (ат.) Zn. У системі є також перитектичне перетворення $L+\epsilon\leftrightarrow(Zn)$ при температурі 431 °C і вмісті 95,0 % (ат.) Zn.

У області твердого розчину на основі Ag утворюється сполука Ag_3Zn , що має дві модифікації. При температурі 710 °C у Ag роз-

чиняється 32,1 % (ат.) Zn, при температурі 258 °С – 40,2 % (ат.) Zn. Розчинність Ag в (Zn) зменшується від 5,0 % (ат.) Ag при 431 °С до 10 % (ат.) Ag при 150 °С.

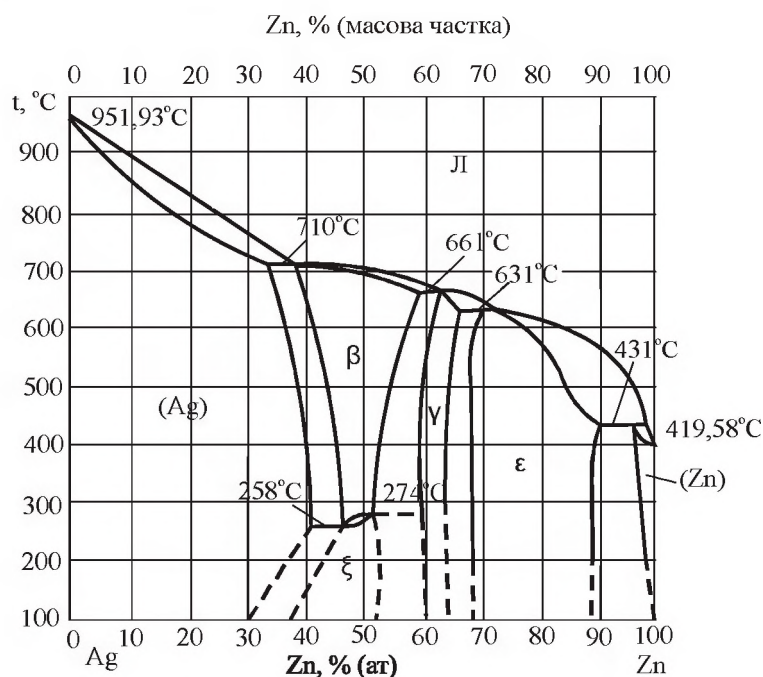


Рисунок 2.5 – Діаграма стану Ag-Zn

У системі Au-Zn діаграма стану має складний характер.

При кристалізації в системі утворюються тверді розчини на основі початкових компонентів і декілька проміжних фаз. У системі спостерігається дві евтектичні рівноваги: $Ж \leftrightarrow (Au) + \beta^1$ при температурі 642 °С з евтектичною крапкою, відповідною 35% (ат.) Zn і $Ж \leftrightarrow \beta^1 + \gamma$ при температурі 626 °С з евтектичною крапкою при 63 % (ат.) Zn. Максимальна розчинність Zn в Au складає 31 % (ат.) (13 % по масі).

Властивості цинку сильно міняються під впливом домішок, тому технологічність цинку в процесі обробки тиском залежить від його чистоти. Свинець, вісмут, сурма, миш'як мають дуже малу розчинність в цинку і негативно впливають на його технологічні властивості. Діаграма стану системи Pb-Zn наведена на рис. 2.6 за даними М. Хансена і К. Андерко.

Система Pb-Zn характеризується утворенням широкої області незмішуваності і відсутністю сполук. Координати критичної точки кривої розшарування: 798 °С і 28 % (ат.) Pb. Температура монотек-

тичної реакції складає $417,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сплав у монотектичній крапці містить від $0,27$ до $0,41\text{ }\%$ (ат.) Pb.

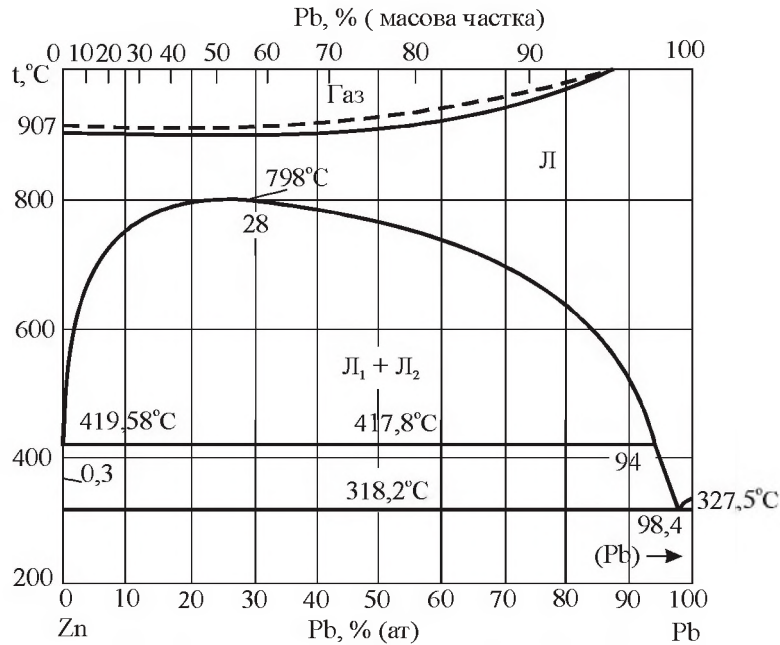


Рисунок 2.6 – Діаграма стану Pb-Zn

При температурі $318,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ здійснюється евтектична кристалізація, евтектична крапка розташована у межах $97,8...98,4\text{ }\%$ (ат.) Pb. Розчинність Pb у (Zn) незначна і приблизно рівна $0,32 \cdot 10^{-5}\text{ }\%$ (ат); розчинність Zn в (Pb) складає від $0,16$ до $0,36\text{ }\%$ (ат.) при евтектичній температурі $318,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Діаграма стану системи Bi-Zn, за даними М. Хансена і К. Андерко, монотектичного типу без проміжних фаз (рис.2.7).

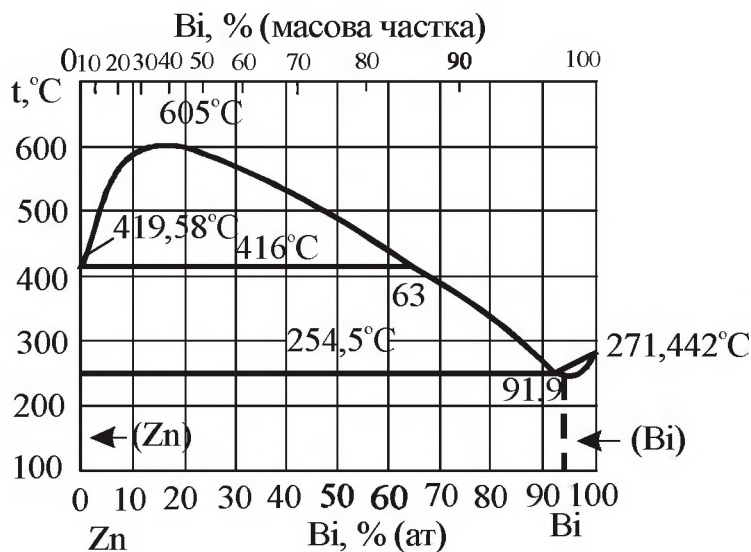


Рисунок 2.7 – Діаграма стану Bi-Zn

Точка максимуму на куполі розшарування відповідає 15 % (ат.) Ві при температурі 605 °С. Поблизу монотектичної температури область незмішуваності тягнеться від 0,6 до 63 % (ат.) Ві. Значення монотектичної температури за даними різних дослідників складають 395 і 416 °С. Вісмут практично не розчиняється у цинку. Максимальна розчинність цинку у вісмуті передбачається до 11 % (ат.). Добавки цинку знижують температуру плавлення вісмуту до температури евтектики 254,5 °С. Евтектична крапка відповідає вмісту 91,9 % (ат) Ві.

Система Sb-Zn, яка побудована Г. Мавродієвим і С. Конеска, характеризується наявністю евтектичних перетворень з боку Sb і Zn і утворенням сполук в досить вузькій області концентрацій: від 50 до 60 % (ат.) Zn (рис.2.8). Сполуки мають формули ZnSb, Zn₄Sb₃, Zn₃Sb₂. Сполука ZnSb (фаза β) утворюється за перитектичною реакцією при 545 °С. Сполуки Zn₄Sb₃ (фаза δ) і Zn₃Sb₂ (фаза ξ) утворюються безпосередньо з розплаву. Сполука ZnSb не зазнає поліморфного перетворення, Zn₄Sb₃ - утворює дві модифікації δ і ε, а Zn₃Sb₂ - також дві модифікації: ξ і η. Zn₃Sb₂ нестійкий при кімнатній температурі і евтектоїдно розпадається при 409 °С.

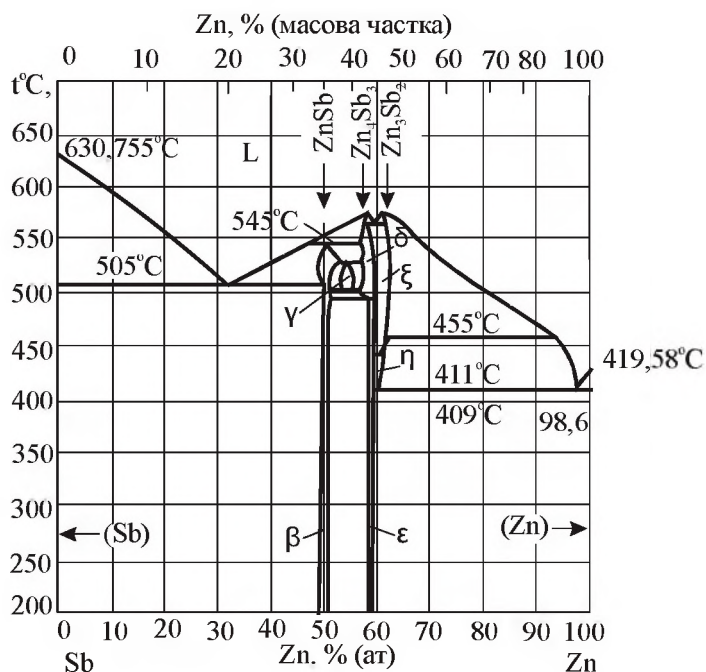


Рисунок 2.8 – Діаграма стану Sb-Zn

Евтектичне перетворення з боку Zn має місце при температурі 411 °С і концентрації 98,6 % (ат.) Zn, а з боку Sb - при 505 °С і 32 %

(ат.) Zn). У системі утворюється ще одна проміжна фаза γ , яку не можна віднести ні до одного з трьох вищезазначених типів. Вона утворюється перитектоїдно при 527 °С і розпадається евтектоїдно при 500 °С. Температура поліморфного перетворення Zn_4Sb_3 ($\delta \leftrightarrow \epsilon$) складає 493 °С з боку $ZnSb$ і практично співпадає з температурою цього перетворення з боку Zn_3Sb_2 . Температура поліморфного перетворення Zn_3Sb_2 рівна 440 °С з боку Zn_4Sb_3 і 455 °С з боку Zn .

Діаграма стану системи As-Zn наведена на рис. 2.9. У системі встановлено утворення сполук As_2Zn і As_2Zn_3 , що кристалізуються з розплаву при температурах 770 і 1015 °С, відповідно. При температурі 723 °С і вмісті 21 % (ат.) Zn здійснюється евтектична кристалізація по реакції $Ж \leftrightarrow (As) + As_2Zn$. При температурі 750 °С відбувається евтектичне перетворення з утворенням суміші $As_2Zn + \beta As_2Zn_3$. При температурі 410 °С евтектична реакція вироджена. Фаза As_2Zn_3 зазнає поліморфного перетворення при температурах 190 і 651 °С. Розчинність As в βAs_2Zn_3 менше 0,002 % (ат.) при температурі 672 °С; розчинність As в αAs_2Zn_3 не перевищує $5 \cdot 10^{-4}$ % (ат.).

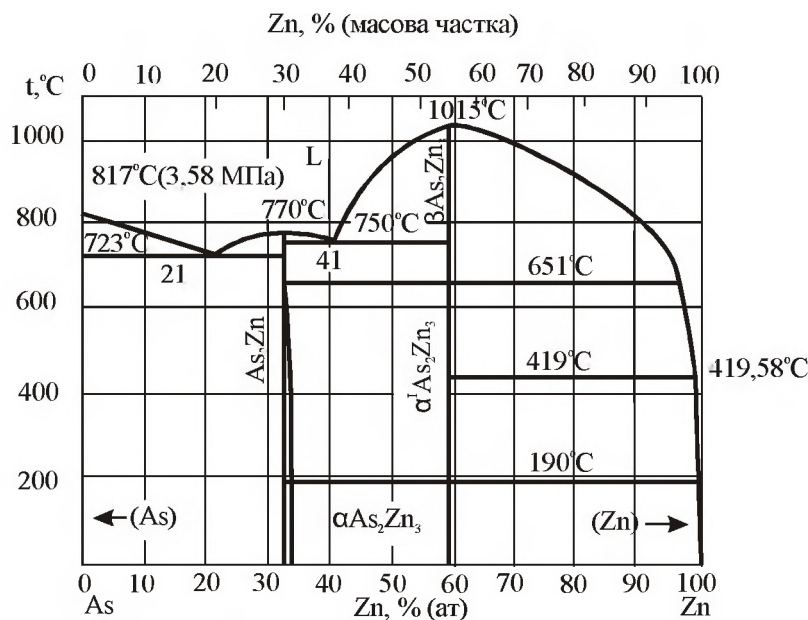


Рисунок 2.9 – Діаграма стану As-Zn

Негативний вплив на гарячу обробку тиском надає домішка олова. Як видно з діаграми стану системи Sn-Zn, яку розробив З. Мозер зі співавторами, олово утворює з цинком легкоплавку евтектику (рис. 2.10).

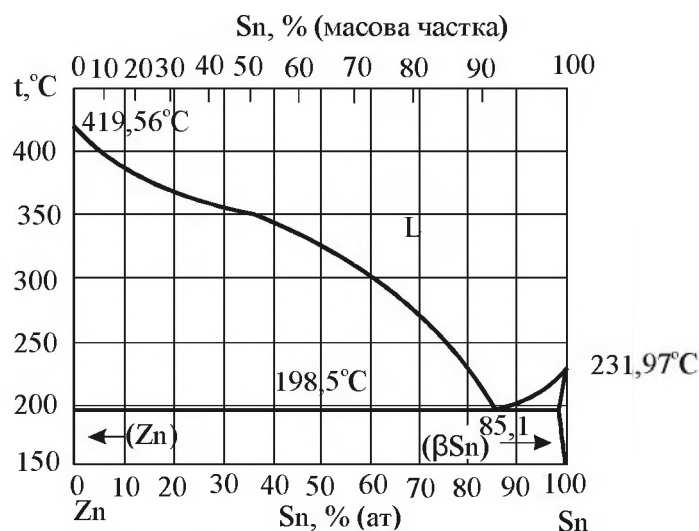


Рисунок 2.10 – Діаграма стану Sn-Zn

Евтектика утворюється при температурі 198,5 °С і концентрації 85,1 % (ат.) Sn. Система відноситься до евтектичного типу без утворення проміжних фаз. Розчинність Sn в (Zn) при 400 °С трохи перевищує 0,06 % (ат.); при евтектичній температурі в (Zn) розчиняється біля 0,06...0,10 % (ат.) Sn. Розчинність Sn в (Zn) складає ~ 0,14%. (ат.). При евтектичній температурі розчинність Zn в (Sn) оцінюється в 0,7 % (ат.). Діаграма стану системи Cd-Zn (рис. 2.11), що побудована за даними М. Хансена, К. Андерко і В. Б. Лазарева, є діаграмою евтектичного типу з обмеженими областями твердих розчинів на основі компонентів. Координати евтектичної точки відповідають 266 °С і 26,5 % (ат) Zn. Розчинність цинку в кадмії складає 5,0; 2,9 і 1,2 % (ат) при температурах 266, 200 і 140 °С, відповідно. Крива солідусу з боку цинку носить ретроградний характер з максимумом розчинності 1,5 % (ат) кадмію при температурі 350 °С. Розчинність при нижчих температурах 266, 200 і 150 °С складає 1,3; 1,05 і 0,41% (ат) кадмію відповідно.

Особливо шкідливою є одночасна присутність олова, свинцю і кадмію, які утворюють з цинком складну евтектику з температурою плавлення менше 150 °С. При гарячій обробці тиском такий сплав легко руйнується. Тому вміст цих домішок строго обмежений як в цинку, так і в сплавах на його основі. Крім того, при підвищеному вмісті свинцю, олова, кадмію або магнію швидкість корозії цинку зростає, особливо під дією гарячої води або пари. Найважливіші

рудні мінерали цинку – це сульфіди та оксиди, тому системи стану цинку з сіркою й киснем мають безумовний інтерес для металургів.

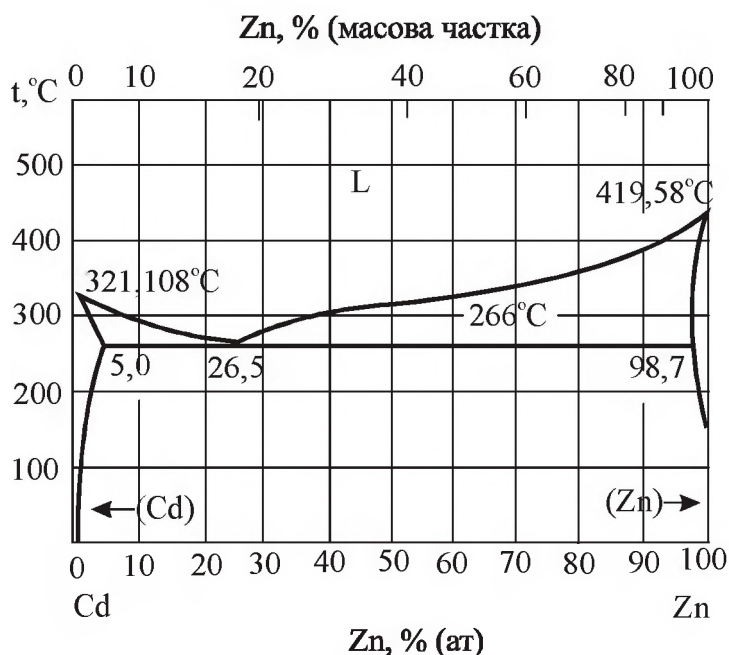


Рисунок 2.11 – Діаграма стану Zn-Cd

У системі Zn-S утворюється сульфід ZnS, який відомий в двох модифікаціях: сфалерит β -ZnS з кубічною кристалічною решіткою і вюрцит α -ZnS з гексагональною кристалічною решіткою. Відомості про утворення третьої модифікації γ -ZnS з ромбоєдричною решіткою вимагають перевірки. Кубічна модифікація є низькотемпературною і при нагріві переходить у гексагональну модифікацію. Температура переходу 1025 °C. ZnS схильний до сублімації, так що температура плавлення його могла бути визначена лише при тиску, більше атмосферного. Згідно Р.П. Елліоту, температура плавлення ZnS у аргоні при тиску 1 МПа рівна 1830 ± 20 °C. Відомості про кристалічну структуру ZnS наведені у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Кристалічна структура сполук системи Zn-S

| Сполука | Параметри решітки, нм | | | Примітка |
|---------------|-----------------------|---|--------|---------------------------------|
| | a | b | c | |
| α -ZnS | 0,3823 | – | 0,6261 | |
| β -ZnS | 0,5411 | – | – | |
| γ -ZnS | 0,3830 | – | 0,9348 | При температурі відпалу 1000 °C |
| γ -ZnS | 0,3811 | – | 0,9477 | При температурі відпалу 850 °C |

Діаграму стану системи Zn-O не збудовано. У системі, за даними Н.А. Wriedt, існує сполука ZnO з температурою плавлення 1972 ± 25 °С. Сполука ZnO має вузьку область гомогенності. При зміні ступеня відхилення від стехіометрії ZnO міняє колір: від темно-червоного при надлишку Zn до світло-жовтого при надлишку кисню. Положення межі області гомогенності з боку цинку визначене в роботі К.І Хагемарка у інтервалі температур 700...1100 °С.

У технології поопераційного одержання товарного цинку йому доводиться контактувати з вуглецем, фосфором, нітрогеном, воднем. Діаграму стану системи Zn-C не побудовано. При температурах 600...700 °С цинк з графітом практично не взаємодіє. Киплячий цинк розчиняє незначні кількості вуглецю, що виділяється при охолодженні у вигляді графіту. Хімічним шляхом отримано карбід ZnC_2 .

Діаграма стану системи Zn-P побудована в роботі Дж. Дуткевич. У системі встановлено утворення двох з'єднань Zn_3P_9 і ZnP_2 , які утворюються конгруентно при температурах 1173 і 1040 °С, відповідно. При температурах 850 і 990 °С з'єднання Zn_3P_2 і ZnP_2 зазнають поліморфні $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення. При температурі 980 °С і вмісті 55 % (ат.) P протікає евтектична реакція з утворенням суміші високотемпературних модифікацій сполук $\beta Zn_3P_9 + \beta ZnP_2$. Евтектика при температурі 416 °С і вмісті 0,66 % (ат.) P практично вироджена. Діаграма стану системи Zn-N не побудована. В ряду робіт не вдалося встановити взаємодію нітрогену з цинком і розчинність N у Zn. Розчинність нітрогену у рідкому цинку, за даними Р. П. Елліоту, складає 0,006...0,012 % (ат.) при 448 °С. У системі утворюється нітрид Zn_3N_2 , що розкладається у вакуумі при температурі 350 °С або у разі атмосферного тиску при 800 °С на складові елементи. Сполука азид $Zn(N_3)_2$ вибухає при нагріві. Діаграма стану системи N-Zn наведена на рис. 2.12. Розчинність водню в твердому (Zn) в інтервалі температур 200...400 °С, за даними Е. Фромма і Е. Гербхардта, описується виразом

$$\lg x = 0,5 \lg p - \frac{808}{T}, \quad (2.11)$$

де x - концентрація Н, % (ат.);
 p - тиск H_2 , Па;
 T - температура, К.

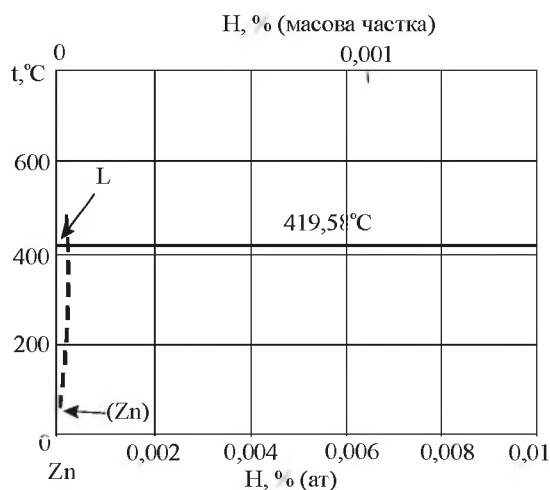


Рисунок 2.12 – Діаграма стану Zn-H

У розплавленому цинку при температурі 516 °С і тиску 0,1 МПа розчиняється біля $1 \cdot 10^{-5}$ % (ат.) водню. Є відомості про гідрид ZnH_2 , який при температурі нижче 90 °С розкладається у вакуумі. У вологому повітрі ця сполука може розкладатися навіть при температурі 20 °С. У розплавленому цинку при температурі 516 °С і тиску 0,1 МПа розчиняється біля $1 \cdot 10^{-5}$ % (ат.) водню. Є відомості про гідрид ZnH_2 , який при температурі нижче 90 °С розкладається у вакуумі. У вологому повітрі ця сполука може розкладатися навіть при температурі 20 °С. За допомогою спектроскопії було виявлено ще більш нестійкий гідрид ZnH , властивості якого не вивчені.

2.1.3 Застосування цинку у промисловості

Близько половини вироблюваного цинку застосовується для захисту сталі від корозії (оцинкування поверхонь виробів). Цинкове покриття в 3 рази дешевше за лакофарбне з розрахунку на весь термін використання. Поряд з технологією гарячого і гальванічного цинкування, що давно зарекомендувала себе, існує ряд нових методів нанесення цинкового покриття, таких як термодифузійне, цинк-ламельне і механічне цинкування. Також поверхні покривають цинк - наповненими матеріалами типу Polyzinc, Liquid Zinc, Zinga. Металевий цинковий пил застосовується для осадження золота і

срібла з розчинів при їх отриманні гідрометалургійним способом, а також в хімічній промисловості і для очищення від міді і кадмію розчинів цинку перед їх електролізом. Також цинк використовується як матеріал для негативного електроду в найбільш поширених хімічних джерелах струму, тобто в батарейках і акумуляторах. Приклади елементів: марганцево-цинковий, іодатно-цинковий, хром-цинковий, свинцево-цинковий. Приклади акумуляторів: срібло-цинковий, нікель-цинковий, цинк-хлорний, та ін.

Дуже важлива роль цинку у цинк-повітряних акумуляторах, які останніми роками інтенсивно розробляються для ноутбуків. Вони мають більші, ніж у літєвих батарей, ємкість і ресурс і меншу в 3 рази вартість. Так само ця система дуже перспективна для пуску двигунів (свинцевий акумулятор - 55 Вт·год/кг, цинк-повітряний – 220...300 Вт·год/кг) і для електромобілів (пробіг до 900 км.).

Як було відмічено в розділі 2.1.1, на хімічних властивостях цинку сильно позначається ступінь його чистоти. Цинк високої чистоти (99,999 %), не тільки не розчиняється в кислотах навіть при нагріванні, але і відрізняється великою пластичністю: його можна прокатувати в тонкі листи, витягати в тонкі нитки.

Сплави міді з цинком - латунь, бронза, нейзильбер широко застосовуються в техніці. Входить цинк до складу багатьох твердих припоїв. Цинк є основою групи ливарних сплавів - цинкалей, які легують алюмінієм (4...30 %) та міддю (0...5 %). З цинкалей, завдяки хорошим ливарним якостям і низькій температурі плавлення, відливають під тиском різні складні тонкостінні деталі машин.

Окрім покриттів чистим цинком для захисту від корозії сталевих виробів застосовується покриття алюцинком – сплавом, що складається з 55 % алюмінію, 43,5 % цинку і 1,5 % кремнію без домішок. Цей сплав ефективно захищає залізо в різних середовищах.

Останнім часом широке розповсюдження у будівництві і реконструкції будівель у всьому світі для крівель і для фасадів отримав новий цинковий сплав з високими механічними і антикорозійними властивостями. Цього вдалося досягти завдяки тому, що в очищений від домішок цинк було введено 0,06...0,20 % добавок - титану, міді, алюмінію. Мідь і алюміній додають сплаву пластич-

ність, а титан підвищує його міцність. У такій кількості добавки в сплаві, очевидно, виконують функції модифікаторів структури, а не легуючі. Новий сплав отримав назву титан – цинк, що, скоріш за все, обумовлено рекламними цілями.

З багатьох з'єднань цинку особливо важливі оксид ZnO і сульфід ZnS . Рихлий білий порошок ZnO є основою цинкових білил (на відміну від свинцевих білил на повітрі не темніє і нешкідливий), компонентом молочного скла і цинкової мазі, широко вживаної в медицині як засіб проти шкіряних захворювань, також використовується як наповнювач каучуку, пластмас. Сульфід ZnS широко застосовують як люмінофор. Люмінофорним сульфідом цинку, який активовано сріблом і міддю, покриті екрани телевізорів, осцилографів і так далі. Також його застосовують у виробництві фарб в суміші з $BaSO_4$, так званий литопон. Хлористий цинк $ZnCl_2$ у вигляді розчину служить для паяння металів, просочення деревини для оберігання від гниття і так далі. Сульфат цинку (цинковий купорос) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ застосовують у виробництві віскози, як мікродобриво (під трави), для виробництва фарб, в медицині.

Важливими напівпровідниковими матеріалами є телурид, селенід, фосфід, сульфід цинку. Селенід цинку використовується для виготовлення оптичних стекол з дуже низьким коефіцієнтом поглинання у середньому інфрачервоному діапазоні, наприклад, в вуглекислотних лазерах.

2.1.4 Світове споживання цинку

Цинк - один з найбільш затребуваних матеріалів у всіх галузях сучасного господарства. Щорічно у світі виробляються мільйони тон цинку, який застосовується в провідних галузях промисловості. Цинкова індустрія вкладає у світову економіку близько 40 млрд. доларів щорічно. На підприємствах цинкової галузі світу працюють більше 230 тис. працівників. Причому, лише у Америці і Європі діє біля 250 і 350 заводів, відповідно, із загальною чисельністю зайнятих більше 150 тисяч. Екологічною і економічною привабливістю даного металу є те, що 80 % його використовується повторно, і він не втрачає своїх фізичних і хімічних властивостей. Структура сві-

тового споживання цинку, за даними бюлетеня «Світовий товарний ринок», наведена на рис. 2.13.



Рисунок 2.13 – Структура світового споживання цинку у 2008 році, %

Найширше цинк застосовується у сучасному житті для захисту від корозії, оскільки піддається її дії в 10 разів повільніше за залізо. Як видно з рисунку, близько половини цинку, що виплавляється у світі, витрачається на нанесення антикорозійних покриттів на металопрокат, п'ята частина йде на виробництво латуні, близько 14 % - для отримання інших сплавів, 9 % - на виробництво хімічної продукції і композитів, 8 % - на литво під тиском.

З галузей промисловості основним споживачем цинку є будівельна індустрія: цинкуванню піддаються опори ЛЕП, силові каркаси будівель, опорні конструкції, мости і так далі. З успіхом використовується цинк при виробництві кузовів автомобілів. Сьогодні частка оцинкованого листа у конструкції кузова автомобіля провідних світових автоконцернів складає близько 80 %. У кожному сучасному автомобілі міститься в середньому 15...20 кг цинку. Об'єми споживання оцинкованої сталі різного сортаменту рік від року ростуть. Перш за все це стосується оцинковування товщиною 1...3 мм для виготовлення несучих каркасів промислових і цивільних будівель, опорних конструкцій мансард і плоских кровель. Оцинкована сталь завтовшки 0,3...0,4 мм призначена для систем повітряного опалювання.

З початку XXI століття на світовому ринку спостерігався високий попит на цинк, причому в період 2004...2006 рр. попит на метал мав вищі темпи зростання в порівнянні з його виробництвом (рис. 2.14). Тому в ці роки спостерігався дефіцит металу на світо-

вому ринку, причому найгостріше дефіцит спостерігався у 2005 році, який досяг близько 382 тис. т. Як наслідок, ціна на лондонській біржі металів значно зросла. У даній ситуації провідні світові виробники почали інвестувати додаткові засоби в розробку нових родовищ з метою збільшення виробництва металу.

У 2007 році об'єми споживання і виробництва цинку збалансувалися і склали близько 11,3 млн. т, проте стабілізації ціни на метал в цей період часу не спостерігалось. Це пов'язано з тим, що цинк є біржовим металом і, як наслідок, його ціна визначається не тільки балансом попиту і пропозиції, але і об'ємом інвестиційних засобів. В результаті крупні фонди у 2007 році за умов уповільненого попиту на цинк на світовому ринку продовжували активно купувати його. У 2008 році ситуація повністю змінилася.

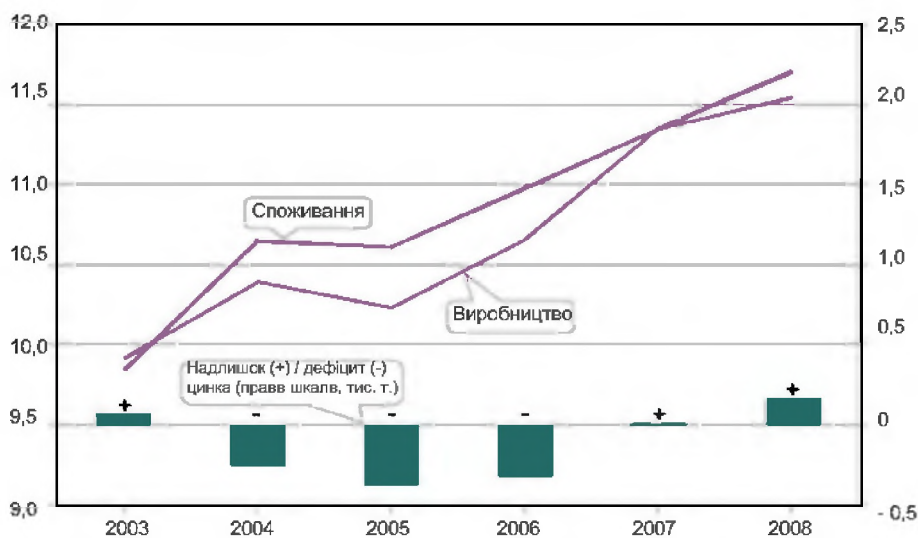


Рисунок 2.14 – Баланс світового ринку рафінованого цинку, млн. тонн

Услід за зупинкою зростання промислового виробництва сповільнився економічний прогрес у ряді розвинених країн. На негативному фоні на біржі почався розпродаж металу, причому дана тенденція посилилася під впливом кризи. Таким чином, за даними РІЖ «Електротехнічний ринок», у самому кінці 2008 року з'явилися надлишки цинку на світовому ринку на рівні більше 160 тис. тон.

На рис. 2.15 наведено структуру виробництва і споживання рафінованого цинку у світі. Як видно з цього рисунку, виробництво цинку сконцентроване у Китаї, Канаді, Японії і Кореї. На частку цих країн припадає більше половини від світового об'єму виробни-

цтва металу. Найбільшими країнами - споживачами цинку є Китай, США, Японія і Німеччина. На частку цих країн у сумарному споживанні рафінованого цинку у світі припадає близько 51 %.

Провідними країнами - експортерами цинку є головні продуценти – Канада, Австралія, Казахстан, Китай, а також країни Європи, на території яких розташовані заводи по випуску рафінованого цинку з сировини, що привезено з Іспанії, Фінляндії, Нідерландів. Експорт необробленого цинку з Китаю у 2007 році знизився у порівнянні з 2006 роком на 15,2 %.

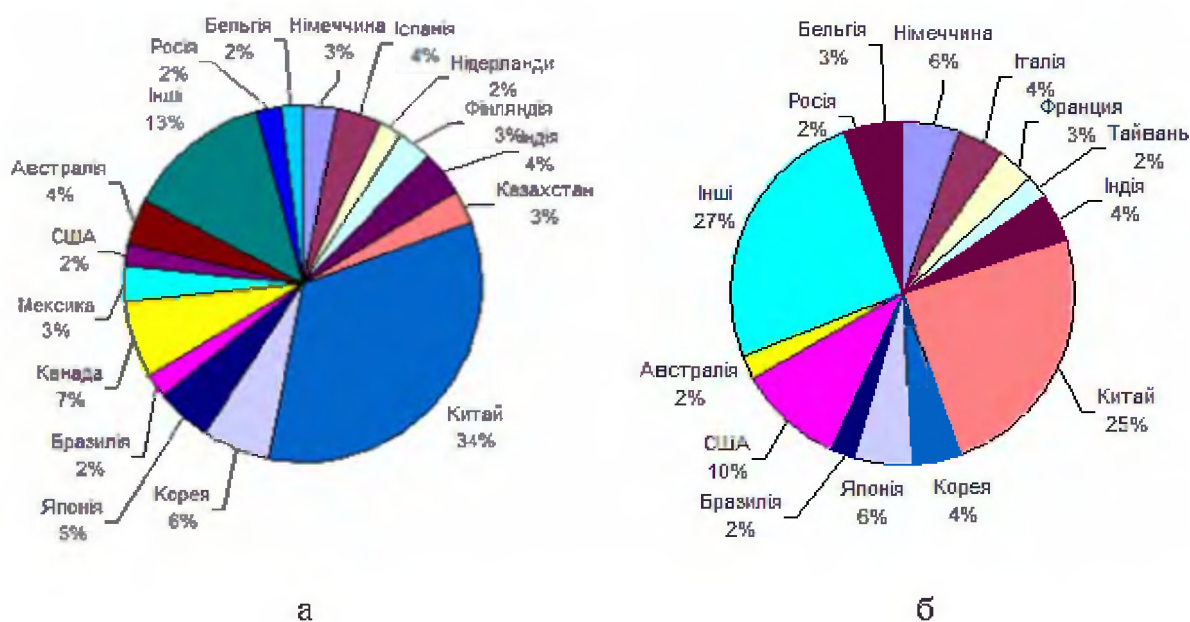


Рисунок 2.15 – Структура виробництва (а) і споживання (б) рафінованого цинку по країнах світу у 2007 році, %

Найбільші споживачі рафінованого цинку у світі представлені у табл. 2.2, а провідні світові компанії – виробники рафінованого цинку, за даними Metal Bulletin - у табл. 2.3.

Таблиця 2.2 – Найбільші світові споживачі рафінованого цинку, тис. т

| Країна | Роки | |
|----------------|------|------|
| | 2001 | 2007 |
| Китай | 1480 | 3600 |
| США | 1140 | 1100 |
| Японія | 630 | 600 |
| Германія | 550 | 560 |
| Південна Корея | 410 | 450 |
| Італія | 350 | 400 |
| Індія | 290 | 380 |

Таблиця 2.3 – Орієнтовний об'єм виробництва рафінованого цинку провідними світовими компаніями

| Провідні компанії | Випуск рафінованого цинку в 2006-2007 рр., тис. т на рік |
|----------------------------------|--|
| Xstrata/Falconbridge (Швейцарія) | 735 |
| Teck Cominco Ltd.(Канада) | 700 |
| Zinifex (Австралія) | 635 |
| Glencore (Швейцарія) | 480 |
| Korea Zinc (Південна Корея) | 475 |
| HZL (Індія) | 430 |
| Hunan Nonferrous (КНР) | 430 |
| Votorantim (Бразилія) | 410 |
| Umicore (Бельгія) | 400 |
| Young Poong (Південна Корея) | 400 |

Канадська промисловість зі здобичі цинку, крім забезпечення діяльності заводів усередині країни і виплавки цинку для США, здійснює експорт цинкових концентратів практично у всі крупні країни Західної Європи. Також до Європи експортує концентрати Перу, в окремі роки закупівлі в цій країні проводять навіть цинкові заводи Росії.

Головним драйвером зростання світового попиту цинку став Китай. Причому, якщо у кінці ХХ – початку ХХІ віку країна традиційно експортувала цинк, то потім бурхливий розвиток промисловості привів до того, що вона перетворилася у нетто-імпортера металу з об'ємами імпорту, що постійно ростуть. З 2004 по 2008 г. вжиток в Китаї виріс на 50 %, при тому що вжиток в Європі знизився на 8 %, в США - на 21 %, а на останньому світі вжиток цинку не змінилося.. У 2004 році Китай споживав близько чверті виробленого у світі металу, а у 2007 – вже майже третину (32 %). За перші 10 «кризисних» місяців 2009 р. доля вжитку Китаю зросла до 46 %. Ще зовсім недавно Китай був експортером цинкових концентратів, тепер - він їх імпортер. Китаю, що швидко розвивається, не вистачає власної здобичі цинкових руд, при цьому в країні чи не щорічно вводяться у лад нові потужності по виплавці цинку з імпортних концентратів.

З табл. 2.3 витікає, що монополізація світового ринку цинку невисока: частка кожної з найбільших компаній у світовому випуску металу не перевищує 10 %. До 2005 року світовий ринок цинку

був збалансованим, вартість металу, за даними Лондонської біржі металів (ЛБМ, англ. – LME), коливалася біля відмітки 1000 дол./т. Ситуація почала мінятися в кінці 2005 року, коли бурхливе зростання споживання металу в Китаї привело до перетворення країни з крупного експортера в нетто-імпортер цинку. На світовому ринку виник дефіцит, і ціни спрямувалися вгору (рис. 2.16).

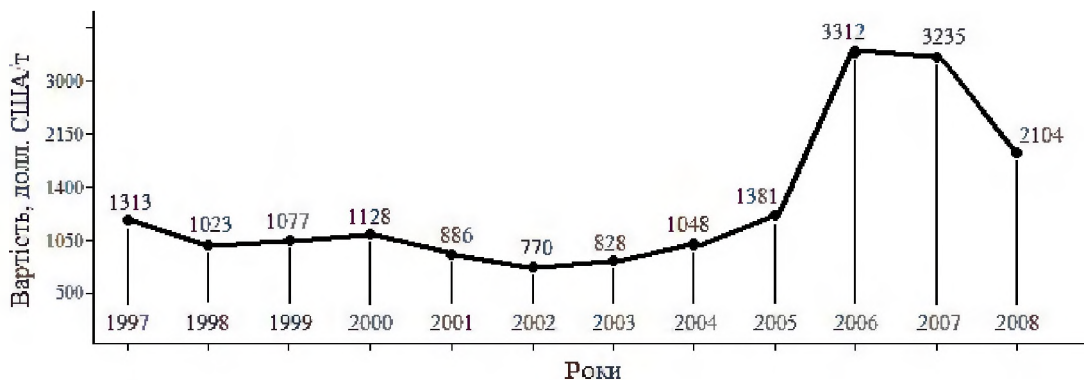


Рисунок 2.16 – Середньорічні ціни на цинк у 1997-2008 рр. на ЛБМ, дол. США за тону

Зростання продовжувалося протягом всього 2006 року, до кінця якого вартість раніше такого доступного металу переступила рубіж в 4500 дол./т. Це супроводжувалося скороченням біржових складських запасів. В значній мірі це число відображало вже не стільки ринкову потребу у металі, скільки спекулятивний ажіотаж: ще до настання 2007 року ціна цинку почала падати і до весни 2007 увійшла до коридору 3150...3400 дол./т.

Таке значне зростання цін не могло не викликати пожвавлення у галузі. Протягом багатьох років, коли ціни на метал були низькими, практично не велося освоєння нових родовищ, які могли б послужити джерелом металу. Із зростанням цін активізувалися геологорозвідувальні роботи (ГРР) на кольорові метали, у тому числі і на цинк. Особливо активними були канадські компанії, які вели роботи на території Канади, а також за кордоном – у Австралії, Перу, Домініканській Республіці, Мексиці, Ерітрєї і інших країнах. Значні результати ГРР були отримані і в Китаї. Завдяки успіхам власної гірничорудної промисловості, а також збільшенню імпорту цинкових концентратів випуск рафінованого металу в Китаї збільшився в 2007 року в порівнянні з 2004 майже в півтора рази [Metal-Pages.

News; USGS. Mineral Commodity Summaries. Zinc]. Проте, майже до кінця 2007 р. ринок металу залишався дефіцитним, зокрема з-за скорочення виробництва і постачань цинку на зовнішній ринок швейцарською компанією Xstrata Ltd. У січні 2008 року, за даними International Lead & Zinc Study Group, надлишок рафінованого металу на світовому ринку виріс до 27 тис. т. Це підштовхнуло ціни на цинк до зниження, а складські запаси металу – до зростання. До лютого 2008 року вони вирости майже в два рази, до 123 тис. т вже. Свою роль в скороченні попиту на метал зіграв, безумовно, і світова фінансова криза, із-за якої темпи зростання споживання цинку в світі скоротилися. Вже в жовтні 2008 ціна металу впала до рівня кінця 2005 року.

У 2009 році проходили позитивні зміни на ринку цинку: ціна на LME з локального мінімуму у 1050 дол. за 1 т цинку, зафіксованого в лютому, вирости більш ніж в два рази до відмітки 2300 дол. у листопаді. На думку фахівця Челябінського цинкового заводу З. Кузнєцова, одним з позитивних чинників стали активні закупівлі з боку Китаю.

Єдиним виробником первинного цинку в Україні з першої половини ХХ віку був державний завод «Укрцинк» (м. Константинівка, Донецька область). Раніше завод «Укрцинк» входив в сімку провідних виробників СНД та був найпотужнішим (100 тис. т Zn на рік) у східній Європі. У червні 2005 року за рішенням Фонду державного майна України його було ліквідовано. Свинцева гілка технології цього заводу продана ЗАТ «Свинець». Виробництво первинного цинку в Україні при потуранні уряду знищено.

2.1.5 Стандарти на цинк і його сплави

У західних країнах виробляють і споживають цинк, який відповідає маркам ЛБМ: Special High Grade (SHG), High Grade (HG) Prime Western (PW). Вимоги до хімічного складу цинку за європейським стандартом EN1179-95 (DIN EN1179-96) представлені у табл. 2.4. У деяких країнах знаходить вжиток цинк марки Good Ordinary Brand (GOB), дуже близький за складом до цинку марки PW, але з підвищеним вмістом окремих домішок.

Таблиця 2.4 – Хімічний склад марок цинку, що відповідають маркам ЛБМ

| Сорт | Марка на ЛБМ | Масова частка, % | | | | | | | |
|------|--------------|------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | Zn, не менше | Домішки, не більше | | | | | | |
| | | | Pb | Cd | Fe | Sn | Cu | Al | Всього |
| Z1 | SHG | 99,995 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,005 |
| Z2 | HG | 99,99 | 0,005 | 0,05 | 0,003 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,01 |
| Z3 | – | 99,95 | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,05 |
| Z4 | – | 99,5 | 0,45 | 0,01 | 0,05 | – | – | – | 0,5 |
| Z5 | PW | 98,5 | 1,4 | 0,01 | 0,05 | – | – | – | 1,5 |

Марки і хімічний склад цинку за ГОСТ 3640-94 представлено у табл. 2.5. Цинк марки Цв00 виготовляють у вигляді чушок масою 4...5 кг і 8...10 кг. Цинк марок Цв0, ЦВ, Ц0а, Ц0, Ц1, Ц2, Ц3 виготовляють у вигляді чушок масою 19...25 кг і блоків масою 500, 1000 кг. Області застосування цинку різних марок по ГОСТ 3640-94 наведені у табл.2.6.

Промислові цинкові сплави розроблені на базі систем Zn-Al і Zn-Al-Cu. Практично у всі цинкові сплави введена добавка магнію (до 0,1 %), що підвищує розмірну стабільність литих деталей і збільшує корозійну стійкість сплавів. Цинкові сплави підрозділяються на ливарні та антифрикційні. Цинкові ливарні сплави випускаються відповідно до ГОСТ 25140-93. Марки і хімічний склад цих сплавів представлені у табл. 2.7.

Таблиця 2.5 – Марки і хімічний склад (масова частка, %) за ГОСТ 3640-94

| Позначення марок | Zn, не менше | Домішки, не більше | | | | | | | |
|------------------|--------------|--------------------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| | | Pb | Cd | Fe | Cu | Sn | As | Al | Всього |
| Цв00 | 99,997 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,002 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,003 |
| Цв0 | 99,995 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,005 | 0,005 |
| ЦВ | 99,99 | 0,005* | 0,002 | 0,003 | 0,001 | 0,001 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,005 | 0,01 |
| Ц0а | 99,98 | 0,01 | 0,003 | 0,003 | 0,001 | 0,001 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,005 | 0,02 |
| Ц0 | 99,975 | 0,013 | 0,004 | 0,005 | 0,001 | 0,001 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,005 | 0,025 |
| Ц1 | 99,95 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,002 | 0,001 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,005 | 0,05 |
| Ц2 | 98,7 | 1,0 | 0,2 | 0,05 | 0,005 | 0,002 | 0,01 | 0,010** | 1,3 |
| Ц3 | 97,5 | 2,0 | 0,2 | 0,1 | 0,05 | 0,005 | 0,01 | – | 2,5 |

Примітка. У цинку марки Цв00 масова частка алюмінію, вісмуту, нікелю і сурми не повинна перевищувати 0,00001% кожного. У цинку марки Цв00 і Цв0 на вимогу споживача масова частка миш'яку не повинна перевищувати 0,0005%.

* У цинку, вживаному для виробництва сплаву марки ЦА4М1о, масова частка свинцю повинна бути не більше 0,004 %.

** У цинку, вживаному для прокату, масова частка алюмінію повинна бути не більше 0,005 %.

Таблиця 2.6 – Области застосування цинку

| | |
|-------------|---|
| ЦВ00 ЦВ0 | Для виробництва хімічно чистих реактивів, для потреб електротехнічної, поліграфічної, автомобільної промисловості і для наукових цілей. |
| ЦВ | Для литва під тиском особливо відповідальних деталей, авіа- і автоприладів; для виготовлення оксиду цинку, що вживають у хіміко-фармацевтичній промисловості; для хімічно чистих реактивів; для отримання цинкового порошку для акумуляторній промисловості. |
| Ц0А Ц0 | Для цинкових листів для гальванічних елементів; для відливання під тиском відповідальних деталей авіа- і автоприладів; для виготовлення цинкових сплавів, що обробляються тиском, для гарячого і гальванічного оцинкування виробів і напівфабрикатів; для виготовлення цинкових білил; для виготовлення цинкового порошку; для легування алюмінієвих сплавів. |
| Ц1 | Для виробництва сплавів, що обробляються тиском; для відливання гальванічних елементів; для анодів гальванічного оцинкування; для гарячого оцинкування виробів і напівфабрикатів; для виготовлення сухих цинкових білил; для спеціальної латуні; мідно-цинкових сплавів; для приготування флюсу при лудінні жерсті; для виготовлення цинкового порошку, вживаного у хімічній і металургійній промисловості. |
| Ц2 Ц3 | Для виробництва цинкових листів, зокрема призначених для поліграфічної промисловості, для звичайних ливарних і свинцевих мідно-цинкових сплавів; для гарячого оцинкування виробів і напівфабрикатів; для виготовлення цинкового порошку, вживаного у металургійній промисловості. |

Таблиця 2.7 – Марки і хімічний склад (масова частка %) ливарних цинкових сплавів

| Марки сплавів | Основних компонентів (Zn-основа) | | | | Домішок, не більш | | | | | | |
|---------------|----------------------------------|---------|-----------|----|-------------------|-------|-------|-------|------|-------|----------|
| | Al | Cu | Mg | Fe | Cu | Pb | Cd | Sn | Fe | Si | Pb+Cd+Sn |
| ZnA14A* | 3,5-4,5 | – | 0,02-0,06 | – | 0,06 | 0,004 | 0,003 | 0,001 | 0,06 | 0,015 | 0,007 |
| ЦА4о | 3,5-4,5 | – | 0,02-0,06 | – | 0,06 | 0,005 | 0,003 | 0,001 | 0,06 | 0,015 | 0,009 |
| ЦА4 | 3,5-4,5 | – | 0,02-0,06 | – | 0,06 | 0,01 | 0,005 | 0,002 | 0,07 | 0,015 | – |
| ZnA14Cu1A* | 3,5-4,5 | 0,7-1,3 | 0,02-0,06 | – | – | 0,004 | 0,003 | 0,001 | 0,06 | 0,015 | 0,007 |
| ЦА4M1о | 3,5-4,5 | 0,7-1,3 | 0,02-0,06 | – | – | 0,005 | 0,003 | 0,001 | 0,06 | 0,015 | 0,009 |
| ЦА4M1 | 3,5-4,5 | 0,7-1,3 | 0,02-0,06 | – | – | 0,01 | 0,005 | 0,002 | 0,07 | 0,015 | – |

Продовження таблиці 2.7

| | | | | | | | | | | | |
|------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| ЦА4М1в | 3,5- 4,5 | 0,6- 1,3 | 0,02- 0,10 | – | – | 0,02 | 0,015 | 0,005 | 0,12 | 0,03 | – |
| ZnAl4Cu3A* | 3,5- 4,5 | 2,5- 3,7 | 0,02- 0,06 | – | – | 0,004 | 0,003 | 0,001 | 0,06 | 0,015 | 0,007 |
| ЦА4М3о | 3,5- 4,5 | 2,5- 3,7 | 0,02- 0,06 | – | – | 0,006 | 0,003 | 0,001 | 0,06 | 0,015 | 0,009 |
| ЦА4М3 | 3,5- 4,5 | 2,5- 3,7 | 0,02- 0,06 | – | – | 0,01 | 0,005 | 0,002 | 0,07 | 0,015 | – |
| ЦА8М1 | 7,1- 8,9 | 0,70- 1,40 | 0,01- 0,06 | – | – | 0,01 | 0,006 | 0,002 | 0,10 | 0,015 | – |
| ЦА30М5 | 28,5- 32,1 | 3,8- 5,6 | 0,01- 0,08 | 0,01- 0,5 | – | 0,02 | 0,016 | 0,01 | | 0,075 | – |

Примітки. На вимогу споживача у сплавах марок ZnAl4A, ЦА4о, ЦА4 допускається масова частка міді як легируючого елемента до 0,10 %.

За погодженням між виготівником та споживачем в сплавах марок ЦА4М3о допускається масова частка олова до 0,002 %, кадмію – до 0,004 % при сумі домішок свинцю, кадмію і олова не більше 0,009 %. На вимогу споживача в сплавах мазкий ЦА4, ЦА4М1 і ЦА4М3 масова частка свинцю повинна бути не більше 0,006 %. Сплави, що виготовляються за погодженням між споживачем та виготівником. Хімічний склад цинкових сплавів для литва під тиском за стандартом ASTM B240, за даними Cosmochim, представлений в табл.2.8.

Таблиця 2.8 – Хімічний склад ливарних цинкових сплавів, масова частка, %

| Елементи | ZAMAK 2 | ZAMAK 3 | ZAMAK 5 | ZA8 | SUPERLOY |
|----------|--------------|--------------|--------------|-------------|-----------|
| Al | 3,8...4,2 | 3,8...4,2 | 3,8...4,2 | 8,2...8,8 | 6,6...7,2 |
| Cu | 2,7...3,3 | ≤ 0,03 | 0,7...1,1 | 0,9...1,3 | 3,2...3,8 |
| Mg | 0,035...0,06 | 0,035...0,06 | 0,035...0,06 | 0,02..0,035 | ≤ 0,005 |
| Pb | ≤ 0,003 | ≤ 0,003 | ≤ 0,003 | ≤ 0,005 | ≤ 0,003 |
| Fe | ≤ 0,02 | ≤ 0,02 | ≤ 0,02 | ≤ 0,035 | ≤ 0,02 |
| Cd | ≤ 0,003 | ≤ 0,003 | ≤ 0,003 | ≤ 0,005 | ≤ 0,003 |
| Sn | ≤ 0,001 | ≤ 0,001 | ≤ 0,001 | ≤ 0,002 | ≤ 0,001 |
| Si | ≤ 0,02 | ≤ 0,02 | ≤ 0,02 | ≤ 0,035 | ≤ 0,02 |
| Ni | ≤ 0,001 | ≤ 0,001 | ≤ 0,001 | ≤ 0,001 | ≤ 0,001 |

Всі ливарні цинкові сплави мають дуже вузький температурний інтервал кристалізації, містять багато евтектики, тому володіють хорошою рідко текучістю і дають щільні відливання. Кращими способами отримання відливань є литво під тиском і литво у кокіль. Відносно низька температура литва (440...470 °С) визначає легкі умови роботи прес-форм і кокілів, а висока рідкотекучість дозволяє відливати тонкостінні деталі складної форми. В процесі природного

старіння цинкових сплавів відбувається зменшення розмірів (усадка) відлитих деталей на 0,07...0,09 %. Дві третини усадки відбувається протягом 4...5 тижнів, останнє – протягом багатьох років. Для стабілізації розмірів застосовують термообробку – відпал (3...6 годин при 100 °С, або 5...10 годин при 85 °С, або 10...20 годин при 70 °С). Цинкові сплави можуть піддаватися зварці і паянню. Кращі результати дає припій, що містить 82,5 % Cd + 17,5 % Zn. Зварку ведуть у відновному полум'ї з використанням присадки з того ж сплаву, що і зварювані деталі.

Найширше ливарні цинкові сплави використовуються в автомобільній промисловості для відливання корпусів карбюраторів, насосів, спідометрів, решіток радіаторів, деталей гідравлічних гальм, дверних ручок, корпусів склоочисників і дзеркал, деталей обробки салону й кузова, кронштейнів. Також широко вони застосовуються в інших галузях промисловості, побутовій техніці для відливання деталей приладів, корпусів, арматури і т.д. Значного ефекту дозволяє досягти заміна деталей із сталі, міді і інших сплавів на відливання, отримані методом цинкового литва під тиском. Найбільшого поширення у промисловості набув сплав ZМАК-3, який вперше був застосований в США замість алюмінієвих сплавів для виготовлення деталей масляних фільтрів і важеля перемикачів передач. Цей сплав, володіючи високою міцністю, здібністю до змазування, можливістю отримання точних заготовок, перевершує бронзу по несучій здатності, зносостійкості і іншим характеристикам тертя. Висока рідкотекучість дозволяє отримувати відливання складної конфігурації, формуючи, наприклад, шпонку разом з валом, що знижує напругу кручення. Вони технологічніше, міцніше, ніж більшість ливарних алюмінієвих сплавів, мають зносостійкість, порівнянну з бронзою, і володіють демпфуючими властивостями, як і магнієві сплави. Корозійна стійкість цих сплавів перевершує стандартні алюмінієві сплави. Хімічний склад основних видів цинкових покриттів представлено в табл. 2.9.

Таблиця 2.9 – Основні види цинк-алюмінієвих покриттів

| Елементи | Назва покриття | | | | |
|----------|---------------------|-----------|----------------------|----------------------------|-----------|
| | Гальфан | Суперцинк | Супергальва | Лавегал | Гальвамом |
| Zn | основа | основа | основа | основа | основа |
| Al | 4,7...6,2 % | 4,5 % | 5 % | 20...35 % | 55 % |
| Інші | міш-метал La, Ce | 0,1% Mg | до 1% Na до 5% Mg | 0,05 % Mg 0,1...0,4% Si | 1,6 % Si |

2.2 Рудна цинкова сировина

Масова частка цинку в земній корі $7 \cdot 10^{-3}$ %. Зустрічається тільки у зв'язаному стані. У воді морів і океанів його концентрація 0,01 мг/л. Цинк має особливе значення для живих організмів, це один з самих незамінних мікроелементів. Він міститься більш ніж в 200 метало-ферментах, що беруть участь в самих різних метаболічних процесах, включаючи синтез і розпад вуглеводів, жирів, білків і нуклеїнових кислот. Середній вміст цинку в більшості наземних і морських організмів - тисячні долі відсотка. У організмі дорослої людини міститься від 1 до 2 г цинку. Відомо більше 70 мінералів цинку. Мінерали цинку зазвичай асоціюються з мінералами свинцю в одних і тих же родовищах поліметалічних руд. Окрім головних компонентів - свинцю і цинку - попутними компонентами в цих рудах є мідь, золото, срібло, кадмій, іноді вісмут, олово, індій, галій, германій, селен, ртуть. У деяких з цих руд промислово цінність представляють барит, флюорит і сірка, яка пов'язана з сульфідними мінералами. Головні рудні мінерали у поліметалічних рудах: галеніт PbS , сфалерит ZnS , часто присутні пірит FeS_2 , халькопірит $CuFeS_2$, іноді бляклі руди, арсенопірит $FeAsS$ і каситерит SnO_2 .

Срібло і вісмут пов'язані часто з галенітом (близько половини срібла, що здобувається у світі, отримується попутно з поліметалічних руд). Золото знаходиться у вільному стані або у вигляді тонкої домішки у піриті і халькопіриті. Кадмій міститься переважно у сфалериті. Вміст основних цінних компонентів в промислових родовищах поліметалічних руд коливається від декількох до 10 % і більш. При сумарному вмісті свинцю і цинку від 2 до 4 % руди вважаються бідними, понад 7 % - багатими.

Залежно від економічних і гірничотехнічних умов, а також вмісту корисних компонентів промислове значення можуть мати родовища руд з невеликими сумарними запасами (100...200 тис. т, у перерахунку на метал), середніми (200...500 тис. т) або великими (понад 1 млн. т). Наприклад, серед найбільших родовищ найбільш відомі у Канаді - Пайн-Пойнт (13 млн. т) і Салліван (8 млн.т), у Австралії - Брокен-Хілл (близько 6 млн.т). До найважливіших копалень світу, потужності яких по здобичі цинку обчислюються сот-

нями тисяч тонн на рік, відносяться «Ред-Дог» на Алясці, «Сенчурі» у Австралії, «Антаміна» у Перу, «Брансуїк» у Канаді і ін.

Первинні поліметалічні руди формувалися у різні геологічні епохи (від докембрію до кайнозою) шляхом кристалізації з гідротермальних розчинів. Переважно вони приурочені до геосінклинальних прогинань, накладених на серединні масиви і, як правило, залягають серед вулканогенних порід кислого складу. На поверхні (до глибини 100...200 м) сульфіді переходять у окислені (вторинні) руди - непоказні, білі або забарвлені у світлі тони карбонати і сульфати з характерною високою щільністю. Значно рідше зустрічаються бурі і жовті охристі плями.

Найважливіші типи родовищ:

- кварцові, кварц-карбонатні, барит-кварцові жили з сульфідами, які розташовані далеко від материнських інтрузій;
- неправильні гнізда і тіла заміщення у вапняках поза зв'язком з інтрузіями;
- колчеданові поклади, схожі з мідними родовищами.

Серед цинкових мінералів ендегенного походження найбільшим розповсюдженням користуються сфалерит і вюртцит. Промислове ж значення має практично один сфалерит. Кубічна модифікація сульфідів цинку - мінерал сфалерит ZnS (від греч. «сфалерос» – брехливий, віроломний) називається також і цинковою обманкою. Гексагональна модифікація ZnS називається вюртцитом. Звичайними ізоморфними домішками у сульфіді цинку є: Fe, Mn, Cd, Ga, Ge, In, Co, Hg. Багаті залізом (до 26 % Fe) різновиди сфалериту називаються марматитом, безбарвні і слабоокрашенні - клейофаном.

Сфалерит зустрічається у вигляді добре виражених тетраedrів або додекаедричних кристалів, але частіше - у вигляді зернистих і масивних, суцільних скупчень, у яких неможливо розрізнити окремі кристали. Сфалерит, що не містить домішок, безбарвний. Забарвлення від коричневої до чорної обумовлене вмістом заліза. При малих кількостях заліза зеленувато-жовте забарвлення пов'язане з кадмієм, червона – з Mn, Cu і Ag, з In і Tl.

На земній поверхні сфалерит нестійкий. При його окисненні утворюються вуглекислі (смітсоніт) і кремнекислі (каламін) з'єднання цинку. Мінеральні скупчення цинкового шпату - смітсоніту

$ZnCO_3$ вельми схожі на вапняк. Кристали зустрічаються рідко. Зазвичай він виявляється в ниркоподібних, гроноподібних агрегатах у вигляді кірок, суцільних або землистих мас. Колір смітсоніту білий, сірий, іноді бурий або зеленуватий.

Каламін (галмей) - основна цинкова сіль кремeneвої кислоти - $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot nH_2O$. У природі зустрічається у вигляді дрібних кристалів. Вельми звичайні друзи і натікання. Колір каламіну світло-сірий, жовтий, бурий, зеленуватий, рідше безбарвний. У природі каламін завжди зустрічається спільно із смітсонітом, церуссітом, сфалеритом і галенітом, входячі до складу окислених цинкових руд. Досить часто виявляється в значних кількостях і є важливою цинковою рудою. Крім відмічених, можна привести наступні мінерали цинку:

| | | | |
|-------------|--------------------------|---------------|------------------------------|
| віллеміт | (Zn_2SiO_4) | халькофаніт | $(Mn,Zn)Mn_2O_5 \cdot 2H_2O$ |
| цинкіт | (ZnO) | госларит | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| ганіт | $(Zn[Al_2O_4])$ | цинкхальканіт | $(Zn,Cu)SO_4 \cdot 5H_2O$ |
| монгейміт | $(Zn,Fe)CO_3$ | адамін | $Zn_2(AsO_4)OH$ |
| гідроцинкіт | $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$ | тарбуттіт | $Zn_2(PO_4)OH$ |
| трустит | $(Zn_n)SiO_4$ | деклуазіт | $(Zn,Cu)Pb(VO_4)OH$ |
| гетероліт | $Zn[Mn_2O_4]$ | леграндіт | $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 3H_2O$ |
| франклініт | $(Zn,Mn)[Fe_2O_4]$ | гопеїт | $Zn_3(PO_4) \cdot 4H_2O$ |

У поліметалічних рудах рудні мінерали у вигляді окремих або зрощених кристалів, або скупчень дрібних зерен хаотично або закономірно розподілені серед нерудних мінералів, складаючи лише перші відсотки (у найбагатших рудах до 10...15 %). Залежно від переважання тих або інших рудних мінералів розрізняють галенітові, сфалеритові, галенит-сфалеритові, галенит-сфалерит-халькопиритові, каламинові і інші руди. Зовнішній вигляд і структура поліметалічних руд різні. Ця різноманітність створюється, з одного боку, переважанням тих або інших жильних або рудних мінералів, а з іншого - способом розподілу рудних мінералів у жильній масі. У світі з початку XXI століття здобувається у рудах близько 10 млн. т цинку на рік. По оцінках, при нинішньому рівні здобичі цинку виявлених запасів металу хватує лише на декілька десятиліть. А об'єми витягання цинку із земної кори постійно зростають. За запасами цинку у світі виділяються Китай, Австралія і Росія. У кож-

ної в надрах 30 млн. т цинку і більше. Услід йдуть США (25 млн. т), далі з великим відривом – Канада, Перу і ін. Карта основних родовищ цинку приведена на рис. 2.17. Провідні країни - здобувачі цинкової руди: Китай, Австралія, Перу, Канада, США. До крупних здобувачів відносяться Мексика, Казахстан, Росія, Ірландія, Індія, Іспанія. Здобич цинку в США традиційно перевершує наявні в країні виробничі потужності по виплавці литого цинку. США, разом з Австралією, Канадою і Перу, є крупним експортером цинкових концентратів, одночасно країна — найважливіший імпортер рафінованого цинку. Серед постачальників металу для США особливо виділяються безпосередні сусіди — Мексика і Канада.

Така ситуація склалася, зокрема, через те, що 3/4 американської цинкової руди здобувається на Алясці у копальні Ред-Дог, що належить компанії «Комінко», а найближче крупне плавильне підприємство тієї ж компанії знаходиться в Канаді — в містечку Трейл на півдні Британської Колумбії. Воно розташоване у 18 км від межі з США, але концентрат, що поступає з Аляски до Канади враховується як експорт, а що ввозиться знову ж таки в США метал вже фігурує у статистиці як імпорт.



Рисунок 2.17 – Карта родовищ цинку

Найбільший експортер цинку - Австралія орієнтує свої постачання на Азіатсько-Тихоокеанський регіон. Вона постачає концентрат на плавильні підприємства Японії і Південної Кореї, а вироблений у себе рафінований метал експортує в інші азіатські країни, що бурхливо розвиваються. Практично вся здобута цинкова руда

переводиться у концентрат на збагачувальних фабриках при копальнях. Велика частина концентрату переробляється на метал у тих країнах, де здобувається цинк, третина цинкових концентратів з країн-здобувачів відправляється на експорт. Крупні постачальники цинкового концентрату на світовий ринок: Австралія, Канада, Мексика і США. Велику кількість цинкового концентрату для внутрішнього виробництва металу ввозять Бельгія, Франція, Фінляндія, Німеччина, Італія, Норвегія, Великобританія, Японія і Південна Корея. Основним методом збагачення поліметалічних, зазвичай вкраплених, руд є флотація. Для поліметалічних руд характерна агрегатна вкрапленість сульфідів. Для звільнення агрегатів зрощених сульфідів із зростків з порожньою породою звичайно достатньо подрібнення руди до 45...55 % класу – 0,074 мм, тоді як для розкриття сульфідів з агрегатів необхідне тонке подрібнення до 90...100 % класу – 0,074 мм. Використовувані на практиці варіанти схем селективної флотації руд враховують особливості їх речового складу, відносний вміст в них вторинних сульфідів міді, ступінь активації сфалериту і окисненості сульфідів заліза. В результаті флотації прагнуть отримати кондиційні цинковий, мідний, свинцевий і піритовий концентрати з максимальним витягуванням у них однойменних компонентів. Показники флотації поліметалічних руд досягають високого рівня. Наприклад, витягання свинцю і міді у відповідні концентрати перевищує 90, а цинку – до 90 %. По ТУ 1721-007-00201402-2006 хімічний склад цинкових концентратів (КЦ) у перерахунку на суху речовину повинен відповідати вимогам, що вказані у табл. 2.10.

Таблиця 2.10 – Хімічний склад цинкових сульфідних концентратів

| Марка | Масова частка, % | | | | |
|--------|------------------|-------------------|-----------|------|--------|
| | Цинк, не менш | Домішок, не більш | | | |
| | | Залізо | Кремнезем | Мідь | Миш'як |
| КЦ - 2 | 53,0 | 7,0 | 3,0 | 1,5 | 0,1 |
| КЦ – 3 | 50,0 | 9,0 | 4,0 | 2,0 | 0,3 |
| КЦ – 4 | 45,0 | 12,0 | 5,0 | 3,0 | 0,5 |
| КЦ - 5 | 40,0 | 13,0 | 6,0 | 3,0 | 0,5 |
| КЦ - 6 | 40,0 | 16,0 | 10,0 | 4,0 | 0,6 |

Примітка: у концентраті всіх марок визначаються масові долі кадмію, золота і срібла.

Допускається постачати цинковий концентрат з масовою часткою вологи більше 9 %. Залежно від гранулометричного складу масова частка вологи в нім повинна відповідати даним у табл. 2.11.

Таблиця 2.11 – Гранична масова частка вологи у цинковому концентраті

| Масова частка фракції –0,071 мм, % | Масова частка вологи у концентраті, не більш, % |
|---------------------------------------|--|
| Менш 70 | 12 |
| Від 70 до 80 | 14 |
| Від 80 до 90 | 16 |
| Більш 90 | 18 |

Шкідлива домішка у цинкових концентратах - залізо. Кондиції для свинцевих концентратів першого і останнього сорту наступні, %: свинцю не менше 70 і 30, цинку не більше 2,5 і 12, міді не більше 1,5 і 4.

Шкідливими домішками у свинцевих концентратах є цинк і мідь. Для мідних концентратів свинцево-цинкової промисловості залежно від сорту встановлено наступний вміст кольорових металів, %: міді не менше 20 і 11, свинцю не більше 7 і 19, цинку не більше 6 і 19, відповідно.

За даними ІАЦ «Мінерал» світове виробництво цинку у концентратах в 2007 р. склало приблизно 11,3 млн. т. На рис. 2.18 представлено країни – здобувачі цинку в 2007 р., а на рис. 2.19 – крупніші світові компанії – здобувачі цинку у 2008 р. (дані компанії Xstrata). Як видно з рис. 2.18, біля половини здобичі цинку у концентратах доводиться на Китай, Австралію і Перу.



Рисунок 2.18 – Виробництво цинкового концентрату у світі в 2007 році, тис. т

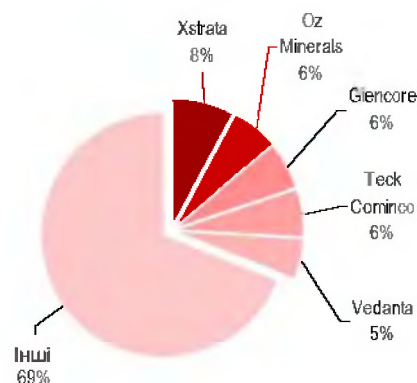


Рис. 2.19. Крупніші у світі компанії-здобувачі цинку в 2008 році

Світовій видобуток (рис. 2.19), як і виробництво цинку (див. розділ 2.1.4) характеризується низькою мірою концентрації виробників. Найбільші компанії, що здобувають і виробляють з руди цинк, займають не більш за третину ринку. При цьому дані компанії не є вузькоспеціалізованими – як правило, окрім цинку у сферу їх інтересів входить виробництво і видобуток інших кольорових металів, таких як свинець, мідь, нікель, срібло.

2.3 Способи виробництва цинку

У промислових родовищах усього світу основною формою знаходження цинку є сульфід (див. 2.2). Тому логічно було б цинкову сировину піддати прямому відновленню з отриманням металевого цинку, наприклад, за реакцією



Для реакції (2.12) константа рівноваги при 1000°C рівна:

$$K_p = \frac{P_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} = 2,1 \cdot 10^{-4}. \quad (2.13)$$

Для відновлення цинку дією CO константа рівноваги ще менше. Тобто навіть такі активні відновники, як водень і оксид вуглецю, при вельми високих температурах неефективні. Тому для умов практики виявилось раціональніше спочатку окислити сульфід до оксиду, потім провести відновлення окисленого цинку до металу.

У промисловості окислення ZnS з отриманням ZnO проводять пірометалургійним способом, тобто у газовому середовищі при високих температурах. Відновлення цинку з оксиду можливо вести або пірометалургійним, або гідрометалургійним способами. Останній полягає в тому, що водний розчин ZnSO₄, що отриманий кислотним розчиненням ZnO піддають електролізу.

Залежно від способу відновлення окисленого цинку за Е.В. Маргулісом та багатьма іншими вченими способи отримання цинку розподіляються на дві групи: піро- і гідрометалургійні.

Промислові способи отримання цинку з сульфідних концентратів обумовлені властивостями ZnS, ZnO і цинку. Сульфід і оксид цинку тугоплавкі. Так, ZnS при атмосферному тиску починає сублімувати при температурі біля 1200 °C, але не плавиться аж до 2000 °C, а ZnO плавиться при температурі 1975 °C. Тому окислення ZnS

з отриманням ZnO можна вести з великою швидкістю завдяки збереженню дисперсного твердого стану матеріалу при високих температурах з розвиненою поверхнею контакту взаємодіючих фаз. Процес окислення ZnS екзотермічний і при достатньо високих температурах не вимагає палива і навіть дозволяє використовувати процес як джерело енергії. Тобто забезпечується принцип автогенності: швидкість виділення тепла достатня для підтримки температури за рахунок тепла реакції.

Відновлення цинку з оксиду вимагає великих витрат енергії. Тому пірометалургійне відновлення здійснюють при високих температурах і концентраціях відновника – CO, а електролітичне відновлення супроводжується великою витратою електроенергії. Напруга виділення цинку значно вища, ніж для інших важких кольорових металів. Металевий цинк легкоплавкий ($t_{\text{пл}}=419\text{ }^{\circ}\text{C}$) і летючий ($t_{\text{кип}}=907\text{ }^{\circ}\text{C}$ при атмосферному тиску), тому в умовах термічного відновлення цинку з ZnO утворюється пароподібний металевий цинк. Розглянемо особливості піро- і гідрометалургійного способів отримання цинку.

Пірометалургійний спосіб є історично першим. Ще у Гомера, Аристотеля, Плінія Старшого було описано приготування латуні відновленням особливого каменя – «кадмея», вугіллям у присутності міді. Повторно здобуття цинку в Європі цим способом стало відомо на початку XVI століття - про його виплавку згадують у своїх творах відомі вчені Георг Агрикола і Теофраст Парацельс. Спрощена принципова технологічна схема пірометалургійного способу представлена на рис. 2.19.

Пірометалургійний спосіб потребує одержання недогарку у вигляді пористих і міцних шматків. Тому випал ведуть на агломашині. Матеріал спочатку втрачає в результаті окислення сірку, а потім - спікається. Для цього необхідно, щоб в шарі розвивалася температура 1300...1400 °C. Пористість і кусковатість агломерату забезпечують йому необхідну газопроникність для подальшого вуглець-термічного відновлення цинку. Відновником служить газифікований вуглець - CO. Процес ведуть з дистиляцією пари металевого цинку. При цьому витрачається значна кількість високоякісного палива. Схема, що наведена на рис. 2.19, має різновиди, які в основному розрізняються способом і пристроєм для відновлення і дистиляції цинку:

- у горизонтальних або вертикальних ретортах;

- у електричних або у шахтних печах.

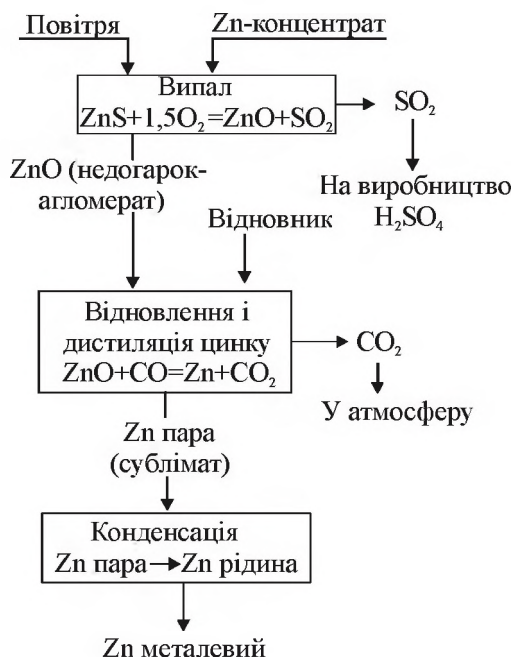


Рисунок 2.19 – Технологічна схема пірометалургійного отримання цинку

Для різних апаратів потрібен різний стан і властивості недогарку, що обумовлює специфіку способів агломерації. Спрощена принципова схема гідрометалургійної технології представлена на рис. 2.20.

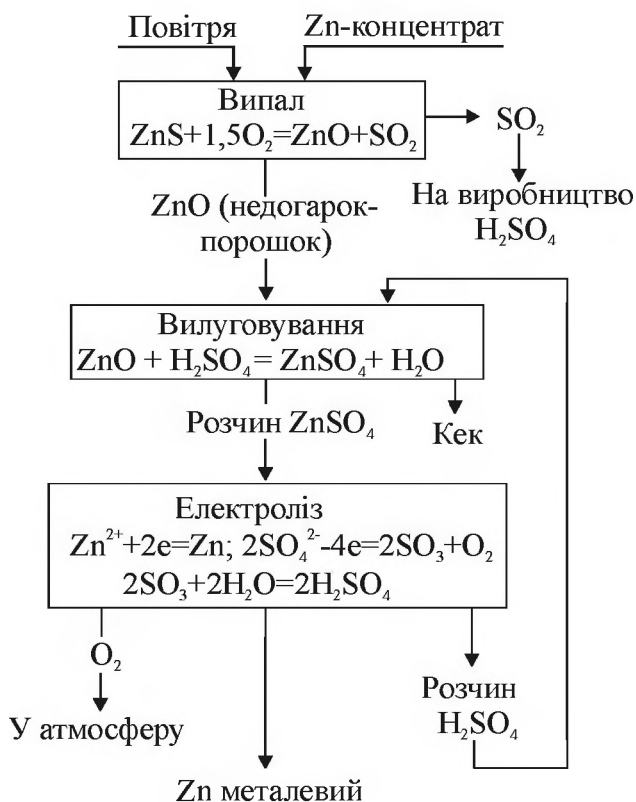


Рисунок 2.20 – Технологічна схема гідрометалургійного отримання цинку

При гідрометалургійному отриманні цинку випал потрібно вести з отриманням недогарку-порошку при 900...1000 °С. Висока дисперсність недогарку сприяє швидкому і повному вилуговуванню його у розчині H_2SO_4 . Розчин $ZnSO_4$ піддають електролізу, при якому відновлюється цинк і регенерується кислота для повторного використання її як розчинника ZnO з недогарку.

Гідрометалургійне отримання цинку також має різновиди. Наприклад, за повнотою розкриття сировини при вилуговуванні недогарку розділяють:

- розчинення тільки легко розчинних форм цинку (залишок від вилуговування – цинковий кек – переробляють потім пірометалургійно);
- повне розчинення усіх форм цинку з недогарку.

Ці різновиди технології розрізняються способами розділення цинку і його головного супутника - заліза, що має принципове значення в гідрометалургії цинку. При випалі концентратів значна частина цинку зв'язується із залізом в труднорозчинний ферит $ZnFe_2O_4$. При неповному вилуговуванні цинку з огарка ферит цинку залишається у кеку. Завдяки цьому відокремлюють основну частину заліза від цинку, не переводячи залізо в розчин. При повному вилуговуванні цинку з огарку залізо переходить в розчин, а потім вибірково осідає. Устаткування для різних варіантів гідрометалургії цинку в основному однотипне і конструктивно просте.

Як одна (рис. 2.19), так і друга (рис. 2.20) спрощені схеми отримання цинку з мінеральної сировини вимагають проведення послідовних технологічних стадій. Реальна технологія отримання цинку набагато складніша з-за необхідності фізично готувати сировину і проміжні продукти для подальших стадій переробки. Окрім того, потрібно відокремлювати від цинку цілий ряд супутніх йому в сировині компонентів.

Зіставлення піро- і гідрометалургійного способів отримання цинку приводить до наступних висновків. Головна перевага пірометалургії полягає в компактності основної апаратури завдяки високій питомій продуктивності апаратів.

Пірометалургійні схеми мають наступні недоліки: необхідність спеціальної підготовки шихти (сушка, грануляція, агломерація) і доопрацювання отримуваних напівпродуктів (пил, газу,

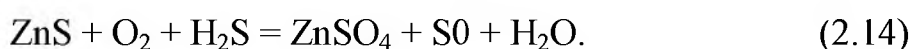
шлак), розвинених схем знешкодження і утилізації пило-газових потоків. Ці процеси особливо чутливі до коливань складу сировини. Ряд з них (вельцювання, електротермія, процес "Імперіел Сметінг") пов'язані із застосуванням дефіцитного коксу або завершуються отриманням цинку нижчих марок. Для інших технологій зберігаються труднощі у апаратурному оформленні (КИВЦЕТ, вакуумування, хлоридовозгонка, плазмова технологія).

Гідрометалургійні технології звичайно потребують великої кількості апаратури для переробки великих об'ємів розчинів, проте при отриманні цинку мають ряд переваг перед пірометалургією:

- можливість повної і комплексної переробки бідної і складної сировини з великою рентабельністю та одержанням цинку кращої якості;
- використання зручного виду енергії – електричної та менші питомі витрати енергії;
- можливість повної механізації і автоматизації процесів.

При всій недосконалості першого промислового способу - пірометалургійного одержання цинку у горизонтальних ретортах - більше ста років він був єдиним. Коли з'явилася можливість здійснити промисловий електроліз, почали застосовувати гідрометалургійний спосіб, який швидко склав сильну конкуренцію піропроцесу. Це викликало появу нових, досконаліших різновидів пірометалургійного способу. Проте на початку другої половини ХХ століття гідрометалургійний спосіб був значно вдосконалений. Зараз це є основний спосіб виробництва цинку. Для окислення сульфідної сировини у обох технологічних різновидах основним способом був і залишається випал цинкових концентратів. Проте в останній чверті ХХ віку була обґрунтована дослідженнями і реалізована у Канаді в промислових масштабах можливість окислення цинкових концентратів в автоклавних умовах.

Окислення в автоклаві ведеться розчиненим у водних пульпах киснем при температурі вище 100 °С і загальному тиску більше 10⁵ Па по сумарній реакції:



При цьому окислення і вилуговування сировини проводять у одному агрегаті. Стосовно кожній з технологій виключення однієї з

основних операцій має безумовні переваги. Автоклавне вилуговування також характеризується високим витягуванням цинку, отриманням сірки в елементарній формі, поліпшенням умов праці.

Інша класифікація сучасних способів виробництва цинку запропонована С.С. Набойченко:

- пірометалургійні (окислювальний випал з подальшим вельцюванням, фьюмінгуванням, електротермією; піроселекція; вакуумування);
- комбіновані (окислювальний випал з подальшим вилуговуванням, автоклавним вилуговуванням, сульфатизацією; сульфатизуючий випал + вилуговування огарку; сульфат-хлоруючий випал + вилуговування огарку);
- гідрометалургійні (сульфатизація; солянокисле вилуговування; сольове вилуговування розчинами сульфату Fe (III) та хлориду Fe (III), гіпохлориту, азотистих з'єднань; автоклавне вилуговування).

Як видно, комбіновані схеми цієї класифікації відповідають гідрометалургійним попередньої класифікації, а характерним процесом у них є попередній випал для перекладу металів у розчинні форми. У групі гідрометалургійних зібрані способи, що засновані на прямому розтині продуктів за допомогою різних розчинників з вираженими окислювальними властивостями - нітрогенвмістні реагенти, гіпохлорит, солі заліза (III), хрому (VI).

Основна трудність здійснення цих способів – складність регенерації розчинника і витягання цинку з отримуваних колективних розчинів кольорових металів і заліза. Від ряду розчинників (соляна кислота, двохлориста сірка і ін.) необхідний антикорозійний захист устаткування, а виділення токсичних газів і їх знешкодження ускладнюють застосування гідросульфатизації, особливо при використанні азотвмістних реагентів. Загальним недоліком гідрометалургійних процесів, що реалізуються при помірних температурах (373...380 К), є їх невисока інтенсивність і, як наслідок, громіздкість і підвищена енергоємність.

Одним з ефективних способів прямого розтину, що забезпечують високі показники при переробці навіть низькосортної сировини, є автоклавне вилуговування. Вибір способу і промислового його реалізація обумовлені складом і об'ємом продукту, місцем переробки (самостійне підприємство або в схемі існуючого виробництва) і визначаються на підставі економічної ефективності.

Основною схемою сучасного виробництва цинку є технологія "випал – вилуговування – очистка розчинів – електроліз". При переробці низькосортних концентратів по цій схемі характерний інтенсивне ферітоутворення при випалі, підвищений вихід кеків, збільшення вмісту у розчині ряду домішок при вилуговуванні. Все це ускладнює очищення розчину і електроекстракцію цинку, знижує витягування цинку і супутніх рідкісних елементів.

При вдосконаленні цієї класичної схеми виробництва цинку велика увага приділяється апаратурному оформленню, створенню безперервних процесів, використанню вторинних енергоресурсів, автоматизації та механізації трудомістких операцій, комплексності використання сировини. Ідея прямого вилуговування сульфідних концентратів, минувши випал, перспективна з багатьох причин. Тому йде пошук варіанту технології, який би мав вирішальні переваги перед схемою «випал – вилуговування». Промислову апробацію отримав варіант окислювального сернокислотного вилуговування цинкових концентратів в автоклавах (Канада).

Компанією MIM Holdings (на даний час Xstrata Plc) у 1993 році для переробки концентратів, отриманих з упорних руд кольорових і дорогоцінних металів, була розроблена технологія Альбіон (Albion Process). Цей процес (див. 2.5.5) включає ультрадисперсне подрібнення, що забезпечує таке збільшення активності сульфідних концентратів, що вони можуть бути легко окислені у звичайних агітаторах, без необхідності у високому тиску, дорогих реактивах або бактерій.

2.4 Випал цинкових сульфідних концентратів

2.4.1 Вимоги до випалу

Головна мета окислювального випалу – максимальне перетворення сульфідів у оксиди.. При цьому повинно вирішити такі задачі:

- провести процес швидко, повно та з високими техніко-економічними показниками;
- отримати недогарок у сприятливому стані для здійснення наступних технологічних операцій;
- повністю утилізувати тепло екзотермічних реакцій і сірчаний газ.

Випал концентратів ведуть з отриманням огарку-порошку (для гідрометалургійної технології) або огарку-агломерату (для подальшої пірометалургійної переробки). Вимоги до випалу витікають з технологічних завдань гідро- та пірометалургійної переробки, їх сенс буде пояснений далі. До продукту, який призначений для вилуговування, пред'являють наступні вимоги:

- мати низький вміст сульфідної сірки ($< 0,1 \dots 0,3 \%$) та помірний вміст розчинних сульфатів ($C_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 2 \dots 4 \%$), феритного і силікатного цинку;

- високий вміст дрібної фракції ($-0,15 \text{ мм}$);

У сучасній практиці огарок-порошок для вилуговування отримують в печах киплячого стану (КС) при $900 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Цинковий агломерат повинен задовольняти наступним вимогам:

- бути досить міцним і пористим, після дроблення мати крупність біля $4 \dots 12 \text{ мм}$, причому дрібна фракція лише удвічі відрізняється розміром від великої).

- мати достатньо низький вміст сульфідної сірки ($< 1\%$);

У практиці пірометалургійного виробництва цинку випал концентратів проводять у дві стадії. На першій стадії концентрат обпалюють на порошок з частковою або майже повною десульфурізацією в печах КС при температурі $1050 \dots 1150 \text{ }^\circ\text{C}$. На другій стадії цей огарок спікають на агломашинах з максимальною температурою у діапазоні $1300 \dots 1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Щоб досягти вказаних цілей, необхідно підібрати відповідний склад початкової шихти, температуру і склад газової фази для випалення. Велике значення має апаратне оформлення процесу.

Відмітимо, що процеси окислювального випалу сульфідних цинкових концентратів відрізняються від процесів агломеруючого випалу свинцевих концентратів (див. розд. 2.1.1). Головна відмінність полягає в тому, що обпалювальні процеси в цинкових концентратах протікають без утворення рідких фаз. Тому сульфідні і перш за все ZnS зберігають індивідуальність. Це дає підставу розглядати ці процеси стосовно окремих сульфідів.

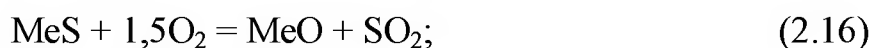
2.4.2 Теоретичні основи випалу

2.4.2.1 Хімізм випалу

Хімічні перетворення, що відбуваються в певній послідовності в результаті взаємодії початкових речовин характеризується первинними, проміжними і кінцевими продуктами перетворень. Відпо-

відно реакції, що послідовно відбуваються, ділять на первинні, вторинні і так далі.

Дослідження, виконані А.В. Ванюковим, Е.В. Маргулісом та іншими дослідниками довели різноманітність хімізму окислення різних сульфідів і мінливість процесу при зміні умов випалення. Загальною закономірністю мінливості хімізму окислення даного сульфїду є те, що якщо підвищення температури викликає зміну первинного продукту окислення MeS , то це відбувається в такій послідовності: при низьких температурах утворюється $MeSO_4$, при вищих – MeO , а далі – Me^0 (така зміна хімізму окислення виявляється, наприклад, у PbS і Cu_2S). Але є сульфїди, які вже при температурі початку помітного окислення утворюють первинний оксид MeO (ZnS) або навіть метал Me^0 (HgS). Але ніколи зміна первинного продукту окислення MeS при підвищенні температури не відбувається в зворотному порядку (від MeO до $MeSO_4$ або від Me^0 до MeO). Зміна первинного продукту окислення MeS міняє і вторинні реакції процесу. Первинні реакції окислення сульфїдів можуть бути трьох типів:



Вторинні реакції окислення сульфїдів ділять на три типи:

- окислення нижчих оксидів металу і сірки до вищих;
- взаємодія оксидів сірки і металу (сульфатоутворення);
- взаємодія оксидів металів між собою і з кремнеземом (ферїто- і силїкатоутворення).

Прийнято відносити до вторинних реакцій взаємодію сульфїдів з продуктами їх окислення (сульфатами і оксидами металів). Такі реакції дійсно можливі, але в умовах випалення сульфїдів ці реакції мають обмежений розвиток, якщо не супроводжуються утворенням рідких фаз. Причини цього полягають в наступному.

При попаданні зерна сульфїду у киплячий шар (див. 2.4.3.1) температура на поверхні сульфїду різко наростає. Тому продукт окислення, що утворився при низьких температурах, не встигає на-

копичуватися. А при температурі, яка встановилася на поверхні сульфїду, не може утворитися продукт, нестійкий у контактї з сульфїдом. Розглянемо конкретні і найбільш важливі для технології перетворення, що відбуваються при випаленні цинкових концентратів. Сульфїд цинку у концентратах (див. 2.2) звичайно знаходиться у вигляді сфалериту α -ZnS, рідше - вюрциту β -ZnS. При нагріві перехід $\alpha \leftrightarrow \beta$ відбувається при 1020 °С, при нижчих температурах β -ZnS існує як мета-стабільна фаза. Хімізм окислення цих модифікацій однаковий.

Вище відмічено, що ZnS при атмосферному тиску не плавиться, а при температурі більше 1200 °С сублімує. Природний ZnS завжди містить ізоморфну домішку заліза (зазвичай в межах 3...10 %) і мікродомішки (Mn, Cd, Tl, Hg, In). Від температури початку помітного окислення сфалериту і до 900...1000 °С первинним твердим продуктом окислення є оксид, тобто окислення йде по реакції



Проте при великих температурах виявляється сублімація. Причому чим інтенсивніше йде окислення, тим більше дебаланс між спадом кількості ZnS і прибутком ZnO, що пояснюють протіканням реакції



Далі пари цинку окислюються. Реакція (8.5), ймовірно, є сумарною і включає дисоціацію ZnS на Zn^0 і S_2 .

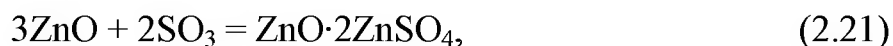
Ізоморфне залізо при окисленні марматиту (Zn, Fe)S повністю зв'язується у ферит ZnFe_2O_4 . Ферит цинку, отриманий при температурі менше 1000 °С, практично немагнітний, а при більше 1000 °С - стає феромагнітним. При цьому розчинність ZnFe_2O_4 в H_2SO_4 залишається поганою і практично не міняється. Спостережуване підвищення розчинності цинку з огарку після високотемпературного випалу пояснюється скріпленням Fe^{2+} в силікати, що зменшує феритизацію.

У окалинї на зернах сфалериту сульфатна сірка виявляється в зовнішній частині, віддаленій від поверхні сульфїдного ядра. Це свідчить про утворення сульфатів цинку в результаті взаємодії ZnO

з SO_3 (вторинні сульфати). При цьому утворюються або ZnSO_4 , або $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$. На повітрі в ізотермічних умовах ZnSO_4 стійкий до 670°C , а $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ - до 760°C . За наявності в газовій фазі SO_3 ці сульфати не дисоціюють і при вищих температурах. Сульфатизації схильний не тільки оксид цинку, але і його ферит, тобто сульфатизація цинку знижує його феритизацію. Таким чином, вторинні сульфати цинку залежно від температури і P_{SO_2} утворюються по реакціях



або



При розгляді розвитку процесу випалення на окремому зерні треба мати на увазі, що на поверхні сульфідного ядра постійно зберігаються відновні умови (сульфідна сірка - сильний відновник), а на периферії окалини - окислювальні умови. Крім того, температура на поверхні сульфідного ядра на $100 \dots 150^\circ\text{C}$ вище за температуру у газовій фазі. Поки окалина тонка, SO_2 не окислюється до SO_3 в її товщі. Тому вторинні сульфати не утворюються. Тільки при достатньому розвитку окалини з'являється можливість сульфатизації ZnO і ZnFe_2O_4 сірчанам ангідридом, що відходить з зерна. В умовах печі КС, де перебування зерен в шарі значно довше за час повного згорання сульфїду в них, можлива сульфатизація зовнішніми газами, коли в зерні немає гарячого сульфідного ядра.

З підвищенням температури випалу ступінь сульфатизації ZnO і ZnFe_2O_4 змінюється, проходячи через максимум, залежно від концентрації SO_3 в газовій фазі, а значить, від концентрації SO_2 і O_2 .

Феритизація цинку можлива і в результаті взаємодії ZnO з Fe_2O_3 , що утворився від окислення окремих зерен сульфїдів заліза. Підвищення температури і наявність зростків зерен ZnS і FeS_2 сприяють феритизації. Для гідрометалургійної переробки огарків має значення вплив умов випалення на розчинність фериту цинку. Чим дрібніше ферит, чим більш недосконала його кристалічна

структура, тим легше він піддається кислотному розчиненню. Укрупненню феритних зерен і усуненню кристалічних дефектів сприяють високотемпературне випалення ($t > 1000$ °C), швидке охолодження огарка дає протилежний ефект, але набагато слабкіший. Технологічно небезпечні силікати, що розчиняються у кислоті. Таким силікатом у цинковому огарку є Zn_2SiO_4 . В умовах КС утворення Zn_2SiO_4 - результат наявності зростків ZnS з породотворюючими мінералами. У цинкових концентратах, окрім сфалериту, зазвичай містяться в помітних кількостях інші сульфідні: PbS , $CuFeS_2$, FeS_2 . Хімізм окислення PbS описано у розділі 1. Для інших сульфідів обмежимося розглядом хімізму окислення в умовах промислового випалу. У результаті швидшого окислення заліза в порівнянні з міддю периферія зерен халькопіриту $CuFeS_2$ обідняється залізом і перетворюється на борнит Cu_5FeS_4 . У продуктах окислення $CuFeS_2$ містяться Cu^0 , Cu_2O , CuO , $CuFe_2O_4$, $CuSO_4$ і $CuO \cdot CuSO_4$. Реакції, що приводять до утворення цих продуктів, зрозумілі є світлі викладеного вище. Пірит дисоціює з утворенням елементарної сірки, що окислюється в газовій фазі до SO_2 і SO_3 , а також пірротину Fe_7S_8 . Пірротин окислюється до Fe_3O_4 і далі до кінцевого продукту Fe_2O_3 . Таким чином, компоненти в огарку представлені наступними фазами:

- цинк у вигляді ZnO , $ZnFe_2O_4$, $ZnSO_4$, $ZnO \cdot 2ZnSO_4$, Zn_2SiO_4 , ZnS ;
- залізо у вигляді Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $ZnFe_2O_4$;
- свинець у вигляді $PbSO_4$, $PbO \cdot PbSO_4$, $2PbO \cdot PbSO_4$, PbO , Pb_2SiO_4 , PbS ;
- мідь у вигляді $CuFe_2O_4$, $CuSO_4$, $CuO \cdot CuSO_4$, Cu_2S , Cu_5FeS_4 , Cu_2O і Cu^0 .

Для досягнення низького вмісту сульфідної сірки у огарку належить враховувати, що поєднання помітних кількостей сульфідів міді і свинцю в концентраті несприятливе з-за утворення легкоплавкої евтектики $PbS-Cu_2S$ з температурою плавлення 540 °C.

2.4.2.2 Термодинаміка процесів окислення сульфідів

Для вибору раціонального режиму випалу велике значення мають термодинаміка і кінетика окислення сульфідів. Великий внесок в розвиток термодинаміки випалу сульфідних матеріалів внесли А. Н. Вольський, А. Н. Крестовніков, Я. І. Герасимов, Р. А. Ісакова, А. С. Пашинкін і ін. Термодинамічні розрахунки для трьох типів первинних реакцій окислення ZnS представлені у табл. 2.12. Як ви-

дно, ці реакції сильно екзотермічні ($\Delta H < 0$), вони викликають значний спад енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) і мають великі чисельні значення константи рівноваги ($K_p > 1$). Останнє свідчить про необоротне протікання цих реакцій управо у всьому інтервалі температур - від кімнатної до максимальної в умовах промислового випалу. Викладене відноситься і до реакцій окислення інших сульфідів.

Таблиця 2.12 – Термодинамічні характеристики первинних реакцій окислення сульфїду цинку

| Реакція | Температура, °C | ΔH° , кДж | ΔG° , кДж | $\lg K_p$ |
|-----------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|-----------|
| $ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$ | 25 | - 777 | - 675 | 118,6 |
| | 1000 | - 758 | - 383 | 36,3 |
| $ZnS + 1,5O_2 = ZnO + SO_2$ | 25 | - 445 | - 440 | 77,4 |
| | 1000 | - 449 | - 253 | 24,0 |
| $ZnO + O_2 = Zn + SO_2$ | 25 | - 96 | - 104 | 18,3 |
| | 1000 | - 101 | - 123 | 11,7 |

Термодинамічні оцінки можливості окислення сульфїдів підтверджуються на практиці при температурах вище за деякі температури початку помітного протікання цих процесів ($t_{\text{поч}}$). Величина $t_{\text{поч}}$ визначається необхідним ступенем активації сульфїду, тобто кінетичними параметрами реакції. Вторинні реакції окислення SO_2 і сульфатизації оксидів металів мають помірні значення K_p . Тому ці реакції оборотні і протікають не до кінця, а в обмеженому ступені, який визначається умовами випалення (T, P_{O_2}). Проте реакції окислення нижчих оксидів металів до вищих мають великі K_p і йдуть практично до кінця (табл. 2.13).

Таблиця 2.13 – Термодинамічні характеристики вторинних реакцій окислення сульфїдів

| Реакції | $t, ^\circ C$ | ΔH° , кДж | ΔG° , кДж | ΔG^* , кДж | $\lg K_p$ |
|-------------------------------------|---------------|------------------------|------------------------|--------------------|-----------|
| $ZnO + SO_3 \leftrightarrow ZnSO_4$ | 25 | - 234 | - 76,3 | - 70,8 | 9,2 |
| | 625 | - 231 | - 77,6 | - 60,4 | 4,5 |
| | 1025 | - 219 | - 12,2 | 12,6 | 0,49 |
| $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ | 25 | - 196 | - 139 | - 135 | 24,3 |
| | 625 | - 184 | - 27,9 | - 15,9 | 1,62 |
| | 1025 | - 179 | - 41,7 | - 59,1 | - 1,68 |
| $2Cu_2O + O_2 \leftrightarrow 4CuO$ | 25 | - 335 | - 325 | - 321 | 56,7 |
| | 625 | - 259 | - 367 | - 343 | 21,3 |
| | 1025 | - 149 | - 443 | - 423 | 17,8 |

* Нестандартні умови: $P_{O_2} = 0,2 \cdot 10^5$ Па; $P_{SO_3} = 0,1 \cdot 10^5$ Па; $P_{SO_2} = 0,1 \cdot 10^5$ Па

Термодинамічний аналіз обпалювальних процесів доцільно застосовувати для визначення послідовності утворення первинних і вторинних продуктів окислення сульфідів залежно від температури і складу газової фази. Результати такого аналізу представляють діаграмами фазових рівноваг систем Me-S-O в координатах P_{O_2} - P_{SO_2} -T або її ізобаричними (P_{O_2} або $P_{SO_2} = \text{const}$) і ізотермічними ($T = \text{const}$) розрізами. Ізотермічні розрізи діаграми фазових рівноваг системи Zn-S-O показані на рис. 2.20. З цього рисунку видно, що в реально здійсненних концентраційних умовах випалення єдиним продуктом окислення ZnS при 600...1000 °C є ZnO, хоча вірогідність утворення первинного сульфату зростає з пониженням температури (розширюється область значень P_{O_2} і P_{SO_2}), а первинного цинку - з підвищенням температури. Але для утворення первинного $ZnSO_4$ необхідні дуже високі P_{SO_2} , а для утворення первинного цинку - надзвичайно низькі P_{O_2} і P_{SO_2} , які, мабуть, можуть реалізуватися при вищих температурах біля поверхні сульфиду.

При випалі цинкових концентратів технологічне значення має сульфатизація цинку, яка приводить до утворення $ZnSO_4$ або $ZnO \cdot 2ZnSO_4$. Термодинамічно стійкість цих сульфатів характеризується константою рівноваги K_p реакції розкладання сульфату $MeSO_4 \leftrightarrow MeO + SO_3$, для якої $K_p = P_{SO_3}$.

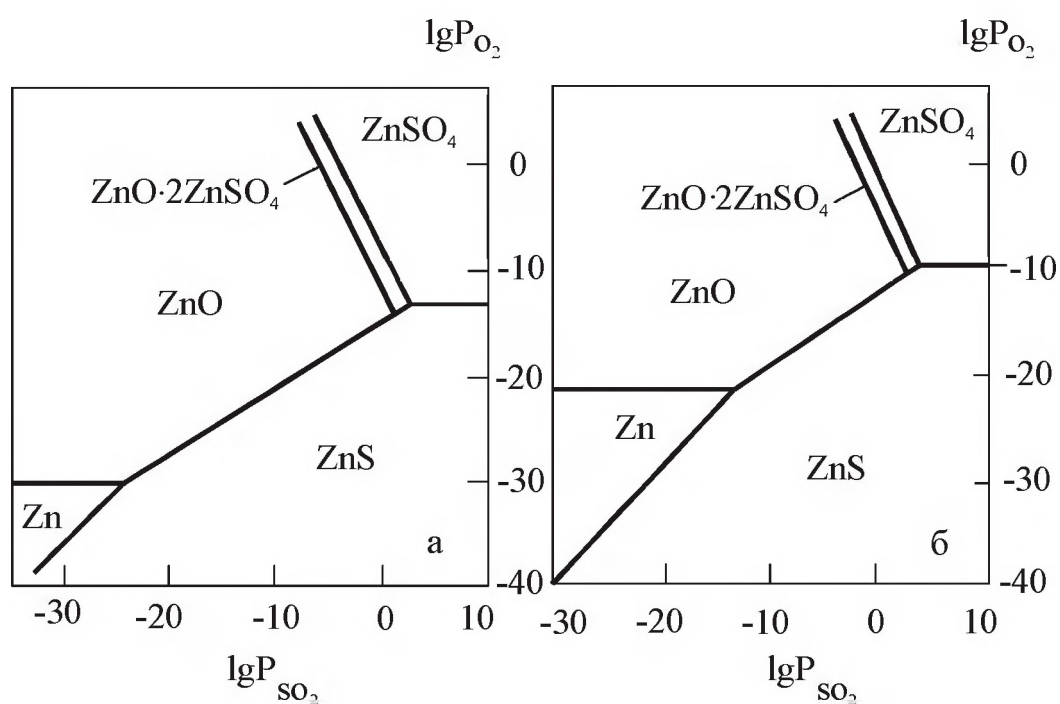


Рисунок 2.20 – Діаграми фазових рівноваг у системі Zn-S-O в залежності від вмісту у газовій фазі O_2 і SO_2 при температурі 600 °C (а) і 1000 °C (б)

Залежність K_p від температури для дисоціації сульфатів цинку виражається наступними рівняннями:

$$\lg P_{\text{SO}_3} = 14,887 - 11744,9/T \text{ для } \alpha\text{-ZnSO}_4 (t < 734^\circ\text{C}), \quad (2.23)$$

$$\lg P_{\text{SO}_3} = 11,757 - 8586,0/T \text{ для } \beta\text{-ZnSO}_4 (t > 734^\circ\text{C}), \quad (2.24)$$

$$\lg P_{\text{SO}_3} = 13,507 - 11594,0/T \text{ для } \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4, \quad (2.25)$$

де P_{SO_3} виражене у Па,

T - виражене у К.

2.4.2.3 Кінетика випалу

В області кінетики окислення сульфідів істотний внесок внесли роботи учених А. В. Ванюкова, А. І. Тіхонова, С. Н. Шина, В. А. Кіракосяна та ін. Як гетерогенний процес випал має дві неодмінні послідовні стадії: дифузію O_2 до поверхні сульфїду і реакцію окислення на поверхні сульфїду. Якщо дифузія значно повільніша за реакцію, то процес протікає у дифузійній області, а інакше – у кінетичній. При сумірних швидкостях цих стадій процес протікає в перехідній області. Виявлення лімітуючої, тобто найповільнішої стадії, має велике практичне значення, оскільки розкриває шляхи інтенсифікації процесу. Кінетична область характеризується малими швидкостями окислення сульфїдів (тління), а дифузійна область – великими швидкостями (горіння). Перехід з однієї області в іншу при підйомі температури супроводжується займанням (перехідна область). Характеристикою граничної умови переходу з кінетичної області в дифузійну служить температура займання сульфїдів $t_{\text{займ}}$.

Горіння – це типовий режим окислення сульфїдів в промислових умовах. Величина $t_{\text{займ}}$ для даного сульфїду залежить від дисперсності сульфїду, швидкості нагріву, складу газової фази, умов контакту сульфїду з газом (в порядку убутання впливу). У ряді сульфїдів, найбільш типових для цинкового концентрату $t_{\text{займ}}$ зростає в послідовності CuFeS_2 , FeS , PbS , ZnS . У атмосфері O_2 при швидкості нагріву 30°C на хвилину збільшення крупності фракції від $(-30 + 10)$ до $(-500 + 200)$ мкм підвищує $t_{\text{займ}}$ таким чином: для ZnS від 625 до 680°C , для PbS від 545 до 607°C , для FeS_2 від 375 до 480°C ;

для CuFeS_2 від 330 до 420 °С (дані А.П. Сичева, Н.І. Копилова і ін.). Для сфалериту $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ величина $t_{\text{займ}}$ росте із збільшенням вмісту ізоморфного заліза: 500, 507, 520 і 545 °С, відповідно при його вмісті 2; 4; 6 і 8 %. За рівних умов вюртцит окислюється повільніше, ніж сфалерит.

Оскільки окислення сульфідів протікає в далеких від рівноваги умовах і тому необоротно, то швидкість процесу рівна швидкості прямої реакції в кінетичній області або швидкості дифузії O_2 в дифузійній області. У кінетичному рівнянні закону дії мас швидкість процесу повинна бути представлена добутком функцій від кожного з впливаючих чинників окремо:

$$v = -\frac{dm}{d\tau} = k \cdot A \cdot f_{(\text{CO}_2)}, \quad (2.26)$$

де m - маса сульфїду; τ - час; k - температурний; A - геометричний і $f_{(\text{CO}_2)}$ - концентраційний чинники.

У кінетичній області рівняння (2.26) прийме вигляд

$$v = k \cdot S \cdot C_{\text{O}_2}^n. \quad (2.27)$$

У рівнянні (2.27) $k = K_0 e^{-E/RT}$, де k - константа швидкості гетерогенної реакції; E - енергія активації; K_0 і E - практично постійні; $A=S$ - міжфазна поверхня взаємодіючих речовин; $f_{(\text{CO}_2)} = C_{\text{O}_2}^n$. Вказаний вираз концентраційного чинника обумовлений тим, що C_{SO_2} впливає тільки на швидкість зворотної реакції, яка нехтує мала. Кінетичний порядок по кисню рівний $1 < n < 2$.

У дифузійній області права частина рівняння (2.26) тотожна рівнянню першого закону Фіка:

$$v = \frac{D \cdot S \cdot (C_{\text{O}_2} - C_{\text{O}_2}^*)}{\delta}, \quad (2.28)$$

де D - коефіцієнт дифузії O_2 ; C_{O_2} і $C_{\text{O}_2}^*$ - концентрації O_2 відповідно у поверхні сульфїду і в газовому середовищі; δ - товщина шару, в якому дифузія найповільніша. Оскільки швидкість процесу лімітується підведенням O_2 до сульфїду, то $C_{\text{O}_2} \approx 0$. З урахуванням цього, рівняння (2.28) приймає вид

$$v = D \cdot \frac{S}{\delta} \cdot C_{O_2}. \quad (2.29)$$

Якщо найповільнішою стадією є дифузія O_2 в шарі газового середовища, що примикає до зовнішньої поверхні сульфідного зерна, то процес протікає зовні дифузійною областю. Найповільнішою стадією може бути дифузія O_2 через шар окалини на зерні, тоді процес протікає у внутрішньо-дифузійній області. У рівнянні (2.29) зовні дифузійної області при сталій аеродинаміці киплячого шару відповідає $\delta = \text{const}$. Чим більше швидкість газового потоку щодо частинок, тим менше δ і більше V . У внутрішньо-дифузійній області δ збільшується з часом. Геометричний чинник A не піддається прямому визначенню, проте його можна виразити через контрольовану величину - ступінь перетворення α . Тоді і швидкість процесу виражають через

$$\alpha: V = d\alpha/d\tau.$$

У рівняннях (2.28) і (2.29) D служить температурним чинником процесу в дифузійній області. У рівняннях (2.27) і (2.29) постійність k і D вимагає постійності температури. У кінетичній області k сильно залежить від температури. Постійність останньої встановлюється при тепловому балансі на поверхні сульфідного ядра у зерні: кількості тепла, що виділяється на поверхні MeS , і тепла, що відводиться від цієї поверхні, рівні (стаціонарний режим процесу). Стаціонарний режим в дифузійній області забезпечує постійність D . Часто залежність ступеня окислення сульфідів від часу дається математичним рівнянням, яке не пов'язане з конкретною фізико-хімічною моделлю даного процесу або пов'язане з процесом іншого типу, наприклад рівнянням для гомогенної реакції 1-го порядку:

$$\lg\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = k\tau \quad \text{або} \quad \lg\left(\frac{a}{a-x}\right) = k\tau, \quad (2.30)$$

де α - ступінь перетворення MeS (у долях одиниці); a - початкова кількість MeS ; x - кількість MeS , що перетворився, за час τ ; або рівнянням для утворення зародка нової фази.

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (2.31)$$

де k та n - const.

У рівняннях (2.30) і (2.31) прийнято $C_{O_2} = \text{const}$. У подібних випадках константи швидкості, що входять в рівняння, втрачають фізичний сенс, а кінетичні рівняння служать лише для кількісного опису залежності швидкості процесу від його умов. Більш характерною і менш залежною від способу опису кінетики процесу є енергія активації. Вивчення кінетики окислення сфалериту і вюртциту показало, що менша швидкість окислення вюртциту викликана утворенням щільнішої окалини на його зернах. А.І. Бурова із співробітниками встановили, що швидкість окислення сфалериту максимальна, коли в шарі $t=970\pm 10$ °С, що пояснюється перетворенням $\alpha\text{-ZnS} \leftrightarrow \beta\text{-ZnS}$, що знижує стійкість ZnS до окислення (при 970 °С в шарі на поверхні ZnS температура відповідає точці поліморфного перетворення). Але при $t > 1020$ °С процес окислення ZnS різко прискорюється, що зв'язане з випаровуванням ZnS. За даними різних авторів, при 740...960 °С енергія активації окислення сфалериту $E=170\text{...}190$ кДж/моль, а при вищих температурах $E=50\text{...}60$ кДж/моль. За даними С.Н. Шина із співробітниками, при 850 °С при малих ступенях перетворення ZnS лімітуючою стадією є зовнішня дифузія, а при великих ступенях перетворення – внутрішня дифузія і реакція окислення. При 950 °С лімітуючою стадією на всьому протязі процесу є зовнішня дифузія. Ступінь вторинного сульфатоутворення в процесі випалення MeS має максимум при зміні температури. Це обумовлено тим, що підвищення температури, з одного боку, прискорює реакцію $\text{MeO} + \text{SO}_3 = \text{MeSO}_4$, а з іншого боку, знижує частку SO_3 в газовій фазі з-за зрушення вліво рівноваги реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$. Чим вище термічна стійкість сульфатів і вище концентрація оксидів сірки в газовій фазі, тем більше температура максимуму сульфатизації при випаленні і вище ступінь сульфатизації.

Кінетично термічну стійкість сульфатів можна характеризувати температурою початку помітного розкладання ($t_{\text{поч}}$), яка залежить від ряду умов. Величини $t_{\text{поч}}$ знайдені по єдиній методиці, для технологічно важливих компонентів цинкових концентратів утворюють наступний ряд, °С: 530 - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 620 - CuSO_4 , 670 - ZnSO_4 , 720 - $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, 760 - $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$, 840 - CdSO_4 , 860 - PbSO_4 .

Залежно від умов випалу цинкових концентратів і вмісту в газовій фазі SO_2 і O_2 температура, відповідна максимуму сульфатизації цинку, лежить у межах 750...850 °С.

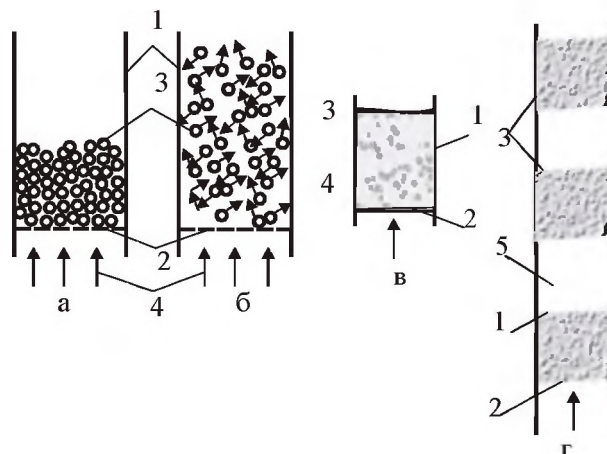
2.4.3 Особливості випалу перед вилуговуванням

До середини ХХ століття промисловим способом випалення цинкових концентратів на порошок було перегрівання шихти на поду печі. Спочатку цю операцію проводили уручну, а потім механічно – у багатоподових печах. Такий випал мав значні недоліки: малу продуктивність, важкість обслуговування, складність конструкції печей, низьку якість недогарку та концентрацію сірки в обпалювальних газах, витрати вуглецевого палива для на кінцевій стадії випалення. У зв'язку з цим велися пошуки кращих способів випалу. Так, на ряді зарубіжних підприємств застосовували випалення в зваженому стані у циліндровій печі, у яку сухий концентрат тангенціально вдувався повітрям і горів в газовому потоці, велика його частина осідала і вивантажувалася з нижньої частини печі у вигляді недогарку, а частина матеріалу уловлювалася в пиловловлюючій системі, що включала і котел-утилізатор для утилізації тепла. У кінці 40-х років в СРСР і в Канаді було вперше запропоновано випалення в киплячому стані (шарі). Цей спосіб швидко розповсюдився завдяки великим перевагам перед попередніми. У сучасній практиці цинкового виробництва він застосовується у всьому світі.

2.4.3.1 Принцип випалу у киплячому стані

Переваги цього способу випалу є наслідком переведення концентрату в особливий стан псевдозрідження. Як свідчить хімічна енциклопедія, псевдозрідження - це перетворення шару зернистого матеріалу під впливом висхідного газового або рідинного потоку або інших фізико-механічних дій в систему, тверді частки якої знаходяться в зваженому стані, і яка нагадує по властивостях рідину - псевдозріджений шар. З-за зовнішньої схожості з киплячою рідиною псевдозріджений шар часто називають киплячим шаром. У англійській літературі прийнятий термін *fluid bed* (зріджений шар), *fluidized state* (зріджений стан), а операція псевдозрідження носить назву *fluidization*. При невеликій швидкості газового потоку W зернистий шар нерухомий, об'єм межзеренного простору постійний. Тобто стаціонарний стан шару спокійний. Зі збільшенням швидкості висота шару починає зростати (шар розширюється). Коли W до-

сягає критичного значення W_{0I} , при якому сила гідравлічного опору шару висхідному потоку стає рівною вазі твердих часток, шар набуває текучості і переходить у псевдозріджений стан. При $W < W_{0I}$ зростання швидкості супроводжується пропорційним збільшенням тиску дуття. Досягши $W = W_{0I}$ тиск дуття стає рівним тиску спокійного шару шихти на подину. Зерна у шарі втрачають контакт, шар розширюється, переходить у стан псевдозрідження (рис. 2.21, а, б) і нагадує киплячу рідину. При подальшому зростанні W шар продовжує розширюватися і інтенсивність руху зерен збільшується при практично постійному тиску дуття. При $W > W_{0II}$, коли тиск дуття починає бути більше тиску спокійного шару на подину, зерна виносяться з шару. Критична швидкість W_{0I} називається швидкістю початка псевдозрідження, а W_{0II} – швидкістю початку віднесення.



1 - стінки реактору; 2 – під з розподільною подачею повітря; 3 – частинки дисперсного матеріалу; 4 – газові міхури; 5 – повітряна пробка.

Рисунок 2.21 – Стан дисперсного матеріалу у нерухомому (а), псевдозрідженому – киплячому (б), киплячому шарі з газовими міхурами (в), поршнеподібному киплячому шарі (г)

Для дрібних часток (діаметр $d \leq 0,1$ мм) критична швидкість $W_{0I} \sim d^2$, для великих (діаметр $d \geq 1$ мм) – $W_{0I} \sim \sqrt{d}$. Із збільшенням щільності висхідного потоку W_{0I} зменшується.

Безпосередньо після переходу у псевдозріджений стан шар зберігає однорідність і спокійну поверхню. Із зростанням W шар розширюється, порушується його однорідність, утворюються газові міхури, підвищується інтенсивність перемішування зерен і з'являються коливання поверхні шару і сплески (рис. 2.21, в). Якщо спо-

кійний шар шихти дуже високий по відношенню до діаметру печі, то висхідні міхури в КС зливаються і укрупнюються. У ліміті це може привести до утворення повітряних пробок по всьому перетині шару, які чергуються з рухомими шарами псевдозрідженого матеріалу (рис. 2.21, г).

Утворення міхурів викликає малі коливання тиску дуття, який зростає із збільшенням розміру міхурів. Укрупненню міхурів сприяє укрупнення монодисперсного порошку. Полідисперсність порошку згладжує пульсації тиску. Зазвичай дуже дрібні фракції порошку виносяться з КС, а дуже великі осідають на під. У печі КС огарок потрібно утримувати в певному діапазоні дисперсності.

Піч КС – це безперервно діючий реактор майже ідеального перемішування. У таких реакторах оновлення матеріалу в шарі сповільнюється пропорційно ступеню оновлення. Орієнтиром в оцінках ступеня оновлення матеріалу в КС служить період половинного оновлення $\tau^{1/2}$.

За час $\tau^{1/2}$ матеріал в шарі оновлюється на 50 %, за $2 \tau^{1/2}$ – на 75 %, за $3 \tau^{1/2}$ на 87,5 % і так далі. Отже, теоретично повне оновлення матеріалу в шарі неможливе. У промислових печах КС $\tau^{1/2}$ обчислюється годинами, тоді як згорання зерен концентрату швидкоплинне. Завдяки такому масообміну середній склад матеріалу в КС близький до складу готового недогарку. Приблизно величина $\tau^{1/2}$ визначається з рівняння

$$\tau^{1/2} = M/(k \cdot \beta \cdot m), \quad (2.32)$$

де M – кількість огарка в киплячому шарі; m – продуктивність печі КС по концентрату; β – частка концентрату, яка не несеться з КС в пил; k – коефіцієнт скорочення маси огарка в порівнянні з масою початкового концентрату (зазвичай $k = 0,85 \dots 0,90$).

Права частина рівняння (2.32) є відношенням ємкості КС по огарку M до продуктивності печі КС по огарку $k\beta m$.

Частку що спочатку знаходився в КС огарка, що залишається в шарі, залежно від часу можна знайти з рівняння

$$\alpha = 0,5 \cdot e^{N(\tau - \tau^{1/2})}, \quad (2.33)$$

де $N = (\ln 0,5) \cdot k \cdot \beta \cdot m / M$.

Матеріал в киплячому шарі текучий, інтенсивно перемішується, що забезпечує однорідність шару за складом і температурою. Випал концентратів в КС має багато переваг перед способами, що раніше застосовувалися:

- питома продуктивність на одиницю площі поду у 3...4 рази вища, ніж в багатоподових печах, і у 1,5...2 рази - ніж при випалі у зваженому стані;
- стабілізація режиму випалення і підвищення якості недогарку (вміст сульфідної сірки 0,1...0,3 % замість 0,2...0,5 % при випаленні у зваженому стані або 0,3...1,0 % при випаленні на подах);
- підвищення CSO_2 в газах сприятливо для їх утилізації у H_2SO_4 ;
- автогенність з високим ступенем утилізації технологічного тепла;
- спрощення підготовки шихти і обслуговування печі (можливість повної автоматизації, збільшення компанії роботи печей).

2.4.3.2 Апаратурне оформлення випалу

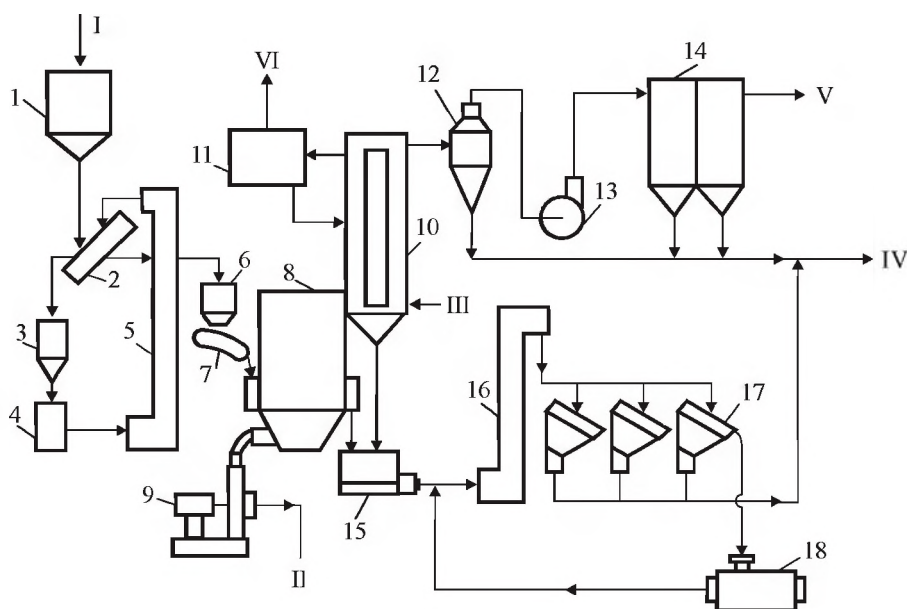
Технологія випалення цинкових концентратів для вилуговування на різних заводах не має принципових відмінностей: випалення ведеться в печах КС в одну стадію. Відмінності стосуються наступного: 1) способів підготовки і початкового стану шихти для випалення; 2) конструкції печей КС; 3) підготовки і транспорту огарка для вилуговування; 4) температурних і концентраційних умов випалення; 5) способів утилізації тепла печей КС.

На рис. 2.22 показана схема ланцюга апаратів обпалювального цеху. Схема включає вузол підготовки шихти до випалення в сухому вигляді, пічки КС, вузол тепловідбирання тепла з газу в стояку і з КС кесонами випарного охолодження, вузол пиловловлювання циклоном і електрофільтрами, вузол підготовки огарка до вилуговування в сухому вигляді, вузол гідродинамічного забезпечення технологічного тракту (повітродувка і димосос). Шихту в пекти КС подають в сухому вигляді або у вигляді пульпи. Подачу на випалення сухої шихти застосовують для шихт, утворених з тих, що привезли і досить близьких по складу концентратів. Шихта у вигляді пульпи переважна, коли цинковий завод знаходиться поряд із збагачувальною фабрикою, що забезпечує завод концентратом, або коли в шихту йдуть концентрати, що сильно розрізняються по складу (в стані пульпи шихта простіше і краще перемішується). Проте завантаження пульпи в КС зволожує гази, що відходять, і це

ускладнює їх переробку, підсилює корозію устаткування і газовідвідних систем. Пульпу складніше, ніж суху шихту, рівномірно розподілити по киплячому шару.

Для отримання сухої шихти концентрати краном грейфера змішують для однорідності матеріалу. Далі шихту підсушують в сушильному барабані до залишкової вологості 6...8 %. Якщо концентрати достатньо сухі, то та, що підсушила не потрібна. Підсушену шихту подрібнюють на дискових стиратиллях або на дезінтеграторах і відсівають крупні грудки на грохотах.

Шихту у вигляді пульпи готують репульпацией суміші концентратів водою (у пульпі 75...80 % твердого) і додатково перемішують в баках з мішалками.



1 – бункер для шихти; 2 – вібраційний грохот; 3- бункер для грудок шихти; 4 – дезінтегратор; 5 – елеватор; 6 – бункер для дрібної шихти; 7 – стрічковий живильник; 8 – піч КС; 9 – турбоповітродувка; 10 – стояк з кесонами випарного охолодження; 11 – барабан-сепаратор пароводяної суміші; 12 – циклон; 13 – димосос; 14 – електрофільтри; 15 – аерохолодильник для охолодження огарку; 16 - елеватор; 17 – вібросито; 18 – кульовий млин.

Рисунок 2.22 – Схема ланцюга апаратів обпалювального цеху з потоками початкової шихти (I), повітря (II), води (III), огарку на вилуговування (IV), газу на виробництво H₂SO₄ (V)

Конструктивно печі КС різноманітні і розрізняються:

- профілем поперечного перетину (круглі або прямокутні);
- величиною відношення надшарового об'єму печі V до площі поду S;
- способом завантаження шихти (через форкамеру і у киплячий шар);

- пристроєм повітророзподільного поду та ін.

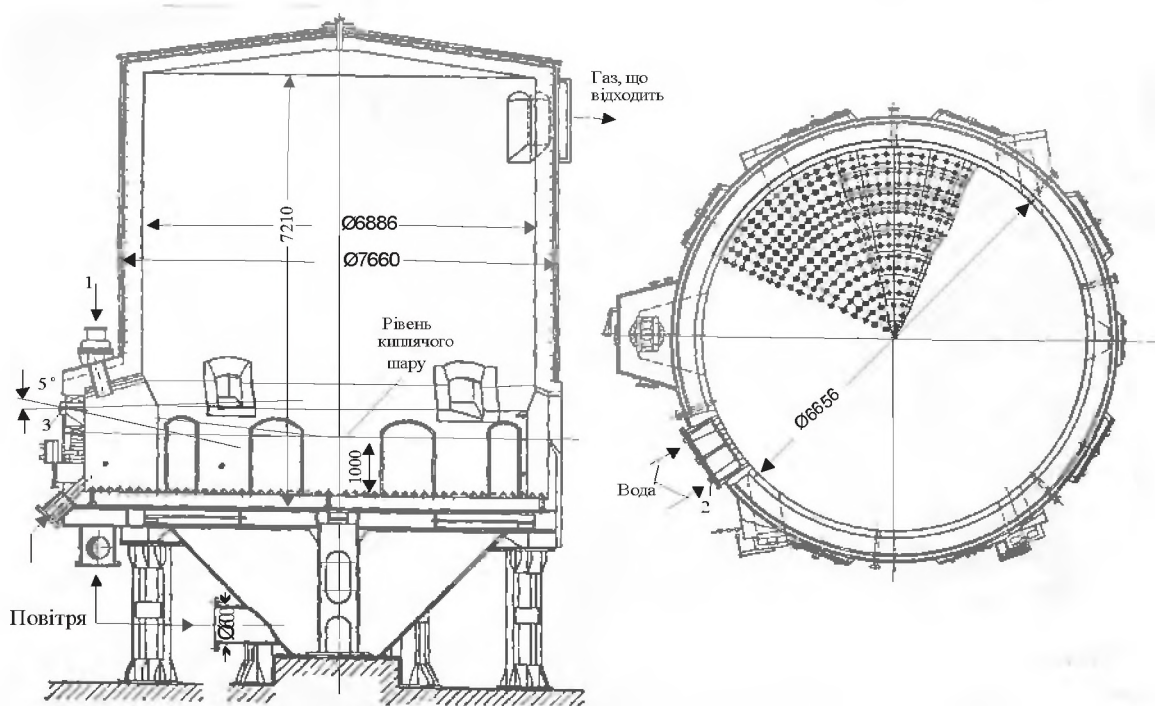
На рис. 2.23 схематично показана конструкція циліндрової печі КС, яка застосовувалася на ДП «Укрцинк» і найбільш поширена на заводах Росії. Площа поду печі 34 м^2 , площа форкамери $\sim 1,5 \text{ м}^2$, висота печі 10 м, висота зливного порогу 1,0...1,2 м. Форкамера служить для завантаження шихти, а зливний поріг - для вивантаження огарку.

Дуже відповідальним елементом конструкції печі є повітророзподільна подина. Подіну печі виконують з жаротривкого бетону на сталевому перфорованому листі зі вставленими в отвори соплами для розподілу дуття рівномірно за площею. «Живий перетин» - відношенню площі перетину отворів у соплах до площі поду - складає 0,8...1,0 %. У форкамері сопла розташовані частіше, тому на одиницю площі її поду подається більше повітря для запобігання заляганню завантаженої шихти.

Тонкі фракції шихти виносяться з дуттям з КС і обпалюються у зваженому стані. Пилова частина огарка уловлюється в пиловловлювачах і об'єднується з огарком, що вивантажується з печі через зливний поріг, і прямує на вилуговування.

Для стаціонарного теплового режиму випалу необхідна підтримка теплового балансу у КС, який забезпечується відведенням тепла з шару з обпалювальними газами (60 %), з огарком, з пилом і через стінки печі (20 %). Решту тепла (20 %) треба відводити спеціальними засобами, щоб уникнути перегріву матеріалу в шарі. Звичайно це здійснюють трубчастими кесонами випарного охолодження. Від'їм тепло з обпалювальних газів здійснюють за допомогою котлів-утилізаторів або вертикальних стояків, що охолоджуються кесонами випарного охолодження. Котли-утилізатори складніші конструктивно, але вони дають пару з високими параметрами ($400...565 \text{ }^\circ\text{C}$ і $4,5...6,0 \text{ МПа}$) у кількості 1.1...1,4 т/т концентрату. При цьому використовується до 55 % технологічного тепла, останнє втрачається з огарком і пилом, через стінки печі і з газом, відправленим на виробництво H_2SO_4 . Котли-утилізатори, окрім головного призначення, є ефективними пиловловлювачами (уловлювання 90...95 % пилу). Це ускладнює їх експлуатацію, оскільки теплообмінні поверхні заростають пиловими відкладеннями. Стояки

випарного охолодження конструктивно прості, надійні в експлуатації, але забезпечують менше відведення тепла від газів у вигляді пари (0,85...0,92 т/т концентрату), пар отримують нижчих параметрів (110 °С, 0,6 МПа), ніж у котлі-утилізаторі. Надійність стояків в роботі обумовлена зведенням до мінімуму осідання у них пилу. Пара з кесонів, що відбирають тепло з КС, виводиться або на котел-утилізатор, або на барабан-сепаратор, яким комплектується стояк.



1 – під; 2 – форсунка для розпалювання; 3 – форкамера; 4 – корпус; 5 – отвір для виведення газів; 6 – зливний поріг; 7 – трубчасті кесони; 8 – повітряна коробка; 9 – засувка з приводом; 10 – футеровка; 11 - склепіння

Рисунок 2.23 – Циліндрова піч КС

Вузол пиловловлювання складається з котла-утилізатора (якщо він включений в систему пилогазового тракту), однієї або двох ступенів циклонів для грубого уловлювання пилу, електрофільтрів для тонкого уловлювання. Газ після очищення направляють у сірчанокисле виробництво.

Дуття повітря у піч подають від турбоповітрорудувки по воздуховодам у повітряну коробку, яка розташована під подом. Далі повітря через сопла у поді під тиском поступає в КС. Продуктивність повітрорудувки вибирають з розрахунку, кількість повітря, що теоретично необхідне для випалу, складає 1500...1600 м³/т концентрату.

Необхідний надлишок повітря на 20...30 % від теоретичного (коефіцієнт надлишку повітря $\alpha=1,2...1,3$). Таким чином, питома витрата повітря складає близько 2000 м³/т шихти. Швидкість дуття повинна бути $W=0,10...0,13$ м/с. Тяговий режим в газовідвідному тракті повинен забезпечити відсмоктування усіх газів, що відходять з печі, з урахуванням незначного підсосу повітря на ділянці піч - димосос.

Транспортування огарку від печей КС здійснюють або у вигляді пульпи, або в сухому вигляді. Транспортування пульпи апаратурно простіше, ніж сухого огарку, але має такі недоліки: відсутність вагового контролю огарку, що поступає на вилуговування; ускладнення схеми вилуговування операціями гідрокласифікації огарку і обробки піскової фракції. Тому гідротранспортування огарку застосовується у безперервному вилуговуванні.

Відмічені недоліки гідротранспорту огарку пояснюють перевагу в світовій практиці транспортування сухого огарку від печей КС. В цьому випадку гарячий огарок охолоджують або у водоохолоджуваних холодильниках, або в аерохолодильниках з КС. Охолоджений огарок транспортують водоохолоджуваних ланцюговими або шнековими конвеєрами, або пневмотранспортом, або після суспендування у кислих цинкових розчинах у вигляді пульпи по трубопроводах. Сухий огарок піддають аеросепарації або розсіванню на віброситах з подальшим подрібненням крупної фракції (+0,3 мм) в кульовому млині. Після подрібнення цю частину огарку теж відправляють на вилуговування. На деяких зарубіжних підприємствах вважають за краще піддавати подрібненню весь огарок для виключення сепарації в його підготовці до вилуговування.

Вдосконалення обпалювального переділу за техніко-економічними показниками досягають також зміною конструкції печей КС. Ці зміни направлені на збільшення одиничної потужності печей (до 800 т/добу) за рахунок збільшення площі поду (до 123 м²). Підвищення одиничної потужності устаткування знижує експлуатаційні витрати, підвищує продуктивність праці. У ряді випадків підприємства не мають запасних обпалювальних печей або навіть працюють на єдиній великотонажній печі. Тому на період ремонту печі або сірчаноокислової установки, яка споживає обпалювальний газ, передбачено зберігання запасу огарку в спеціальних

сховищах, з яких він поставляється на вилуговування.

Інтенсифікація випалу за кордоном досягається збільшенням висоти пічних камер (до 12...17 м) і розширенням верхньої частини печі (у 1,3...1,5 рази), тобто за рахунок збільшення відношення надшарового об'єму печі V до площі череня S , яке досягає 20...25. Це дозволяє підвищити швидкість дуття у КС при малій швидкості газу у надшаровому просторі і помірних надлишках повітря. Завдяки високим значенням відношення V/S обмежується виношення пилу. Збільшення площі поду зажадало зміну способу завантаження шихти у піч КС для кращого її використання: замість завантаження через форкамеру застосовують завантаження безпосередньо на шар швидкісними закидниками через завантажувальне вікно у стіні печі для рівномірного розподілу шихти по поверхні КС.

2.4.3.3 Практика випалу у печі КС

Для підтримки нормального режиму роботи печі КС необхідні умови, які направлені, головним чином, на створення рівномірного і стійкого псевдозрідження:

- постійність мінерального і дисперсного складу шихти;
- постійність швидкості завантаження шихти у шар;
- рівномірний розподіл дуття за площею поду;
- постійність заданого тиску в повітряній коробці під подом;
- постійність тягового режиму в пило-газовому тракті.

У виробництві нормальний стан киплячого шару створюється при тиску дуття 15...16 кПа. З них 4...6 кПа доводиться на подолання гідравлічного опору поду печі, тобто гідравлічний опір КС складає біля 10 кПа. Такий тиск повинен створювати спокійний шар огарку на поду, що відповідає приблизно 1 т/м^2 та узгоджується з практикою завантаження печі огарком при її запуску.

Для нормальної роботи системи відведення тепла і пиловловлювання серйозні перешкоди створюють пилові відкладення у тракті. Підвищення CSO_2 у газах, що відходять, викликає сульфатизацію і зміцнення пилових відкладень, що утрудняє їх видалення. Сульфатизація відкладень стає можливою у міру охолодження пилу.

Найважливішими технологічними показниками випалу є наступні:

- продуктивність;
- розподіл обпаленої шихти по продуктах випалу - огарку і пилу;
- концентрація сірчаного ангідриду у технологічних газах;
- якість огарку.

Розглянемо вплив умов випалу на технологічні показники.

Продуктивність випалу залежить від збагачення дуття киснем, швидкості дуття і питомої витрати повітря, температури та інших чинників.

У теплотехнічному відношенні випалення цинкового концентрату є спалюванням високозольного палива. При 950 °С горіння зерен помірної крупності (яка характерна для флотаційних концентратів) протікає у області до повного окислення зерен, тобто швидкість горіння обмежена молекулярною дифузією O_2 через газову плівку навколо зерен, що горять. Чим більше градієнт концентрації O_2 у зовнішньо-дифузійному шарі, тим вище швидкість горіння. Величину градієнту концентрації кисню можна підвищити або зменшенням товщини дифузійного газового шару в результаті підвищення швидкості газу щодо зерен сульфїду, або збільшенням CO_2 в дутті (збагачення повітря киснем). Швидкість газу щодо зерен найбільша в киплячому шарі, найменша – в спокійному шарі, який омивається повітрям по зовнішній поверхні. Тому перехід на випал у печах КС відразу підвищив питому продуктивність до 4,8...5,5 т/(м²·добу).

Інтенсифікація випалу в КС у практиці заводів СНГ пішла по напрямку збагачення дуття киснем при збереженні режиму дуття (швидкість дуття 0,10...0,13 м/с, питома витрата дуття 350...450 м³/м² на годину). Це дозволило істотно підвищити продуктивність, оскільки окислення сульфїду у зовнішньо-дифузійній області має перший порядок по кисню, як видно з рівняння (2.29). Практика показала, що раціонально підвищувати CO_2 в дутті до 28...32 %. При цьому досягається продуктивність 8...10 т/(м²·добу). Подальше збагачення дуття киснем не доцільно економічно (приріст продуктивності зменшується і не окупає вартості додатково витраченого кисню) і складно технічно (утруднено достатньо швидке відбирання тепла з КС, щоб уникнути надмірного перегріву шару).

Інтенсифікація випалу збагаченням дуття киснем дозволяє ви-

користовувати печі прийнятого спочатку типу конструкції. Для умов з кооперацією виробництв, застосування кисню як інтенсифікатора економічно вигідно при комплексному використанні компонентів повітря, з якого отримують також N₂, Ar, Kr, Xe, Ne.

У інших країнах був вибраний шлях інтенсифікації випалу за рахунок підвищення швидкості дуття. Це обумовлено енергоємністю виробництва кисню і труднощами кооперації у використанні побічних продуктів виробництва кисню.

Підвищення швидкості дуття і питомої витрати повітря (до 600...675 м³/(м²·год) підсилює винесення пилу з КС. У зарубіжній практиці при форсованому дутті повітря випуск огарку через поріг невисокий. Це збільшує частку випалення шихти в зваженому стані і знижує продуктивність за обпаленим матеріалом, придатним для вилуговування, а також вабить інші небажані наслідки (див. нижче). Щоб уникнути значного винесення пилу і підвищити ступінь десульфуризації печі КС роблять з великим об'ємом надшарового простору. В результаті швидкість газу після виходу з КС значно зменшується і пил осідає назад у КС або довше перебуває у надшаровому просторі і повніше окислюється. Така конструкція печей КС дозволяє мати високу швидкість дуття в шарі при відносно малій питомій витраті повітря, що зберігає високу C_{so₂} в газах (до 10 %) і інтенсифікує випал (до 6,5...8,5 т/(м²·добу). Температура - найбільш ефективний інтенсифікатор технологічних процесів, навіть в дифузійній області. Проте підвищення температури вище 970 °С при випаленні звичайної цинкової шихти недоцільно (гранульовану шихту обпалюють і при 1000 °С). Це викликано тим, що при вищих температурах погіршується якість огарку для подальшої гідрометалургійної переробки. При розподілі обпаленої шихти по продуктах випалу технологічно важливо обмежити винесення обпаленого матеріалу з печі, оскільки це полегшує відведення тепла і пиловловлювання у пило-газовому тракті.

Зазвичай на печах розглянутої вище конструкції при t=950...970 °С і ω = 0,10...0,13 м/с вихід твердих продуктів розподіляється таким чином, %: огарок - 65; пил циклону - 30, пил електрофільтрів - 3,3; пил газоходів - 1,7. Якщо температура в шарі ви-

ща, то вихід пилу зменшується. Якщо концентрат має підвищену дисперсність (наприклад, отриманий збагаченням тонковкраплених руд), то вихід пилу збільшується.

У зарубіжній практиці при високій швидкості дуття повітря випуск огарку через зливний поріг невисокий (18...40 %), велика частина матеріалу йде у пил.

Зменшенню пиловиносу сприяє збільшення надшарового об'єму в печі КС, а також циклічне повернення циклонного пилу в КС (циклон повернення), що веде до укрупнення пилу і підвищує частку матеріалу, що вивантажується з печі через зливний поріг.

Для зменшення пилоуносу при одночасній інтенсифікації випалу на заводі в Оверпельте (Бельгія) концентрат і обпалений пил змішують і гранулюють на розчині $ZnSO_4$. Гранули ($-4 +0,5$ мм) обпалюють при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в прямокутній печі КС (1×6 м, висота 5 м). У пил з КС несеться всього 20 % матеріалу, що забезпечує тривалу кампанію котлів-утилізаторів при ефективній їх роботі. Висота кильця шару 1 м, тиск повітря під подиной $12,4$ кПа, температура в КС $1000\text{ }^\circ\text{C}$, продуктивність 24 т/($\text{м}^2\cdot\text{добу}$). Гранульований огарок подрібнюють перед вилуговуванням.

Підвищення концентрації SO_2 в технологічних газах покращує його використання у виробництві H_2SO_4 . На повітряному дутті отримують обпалювальні гази, що містять 8,5...10,0 % SO_2 на виході з печі КС, далі по тракту з-за підсосів повітря C_{SO_2} знижується. У зарубіжній практиці є приклади підвищення C_{SO_2} добавками елементарної сірки в шихту для випалення цинкових концентратів або подачі в дутті печі КС технологічних газів агломерації свинцевих концентратів. Застосування дуття, яке збагачено киснем, підвищує C_{SO_2} до 12...15 % у технологічних газах на виході з печі. Хоча підвищення C_{SO_2} в технологічному газі сприятливо для його використання в сернокислотном виробництві, але, як наголошувалося вище, це ускладнює роботу пылегазового тракту.

Якість огарку визначається відповідністю його вказаним вище вимогам. Щоб у огарку містилося не більше 0,1...0,3 % сульфідної

сірки, необхідно досягти ступеня десульфуризації концентрату на 99,0...99,7 %. Така висока десульфуризація зв'язана на завершальній стадії окислення зерен концентрату з малими швидкостями процесу з-за сильно екранованої окалиною поверхні сульфідного ядра в окислених зернах. Тому швидкоплинне горіння зерна не забезпечить такого низького залишкового вмісту сульфідної сірки в огарку. Це досягається завдяки тривалому перебуванню в КС основної частини матеріалу. Для оцінки тривалості скористаємося рівнянням (2.32). Наприклад, для печі з площею поду 72 м², продуктивністю 575 т на добу і пиловиносом 60 % отримаємо M=72 т, m=575/24=24 т/година, β=0,4. Тоді по рівнянню (2.32) знаходимо τ^{1/2}=8,6 годин. Частка огарку, що залишається у КС, для різної тривалості випалу, за розрахунками по рівнянню (2.33) складає:

| | | | | | | | | |
|----------------|-----|------|------|------|------|------|------|-----|
| τ, годин | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8,6 |
| α, % | 100 | 92,5 | 85,3 | 78,7 | 72,6 | 66,9 | 56,9 | 50 |

Для зарубіжної практики характерні τ^{1/2}=8,5...10,0 годин, для КП «Укрцинк» τ^{1/2}=12...14 годин. Тривале перебування огарку в КС дозволяє досягти необхідний ступінь десульфуризації концентрату.

Помірний вміст розчинної сульфатної сірки (≤ 2...4 %) досягається завдяки тому, що при 950...970 °С вторинні сульфати цинку утворюються в малому ступені навіть при підвищеній C_{so₂} в газовій фазі. Щоб концентрат при випаленні не укрупнювався, необхідно не перевищувати температуру більше 970 °С.

Концентрати з підвищеною здібністю до утворення Zn₂SiO₄ слід обпалювати при зниженій температурі (900...920 °С).

Вміст металів у огарку співвідноситься так само, як у концентраті, але підвищуються у зв'язку з меншою масою огарку. Наприклад, в шихті знаходиться 50,9 % Zn, а в огарку - 60,3 % Zn.

Склад пилу відрізняється від складу огарку зниженим вмістом цинку і підвищеним вмістом сульфатної сірки. Але ці відмінності неістотні для технології з урахуванням виходу пилу і огарку. Тому пил вилуговують разом з огарком.

2.4.4 Особливості випалу перед дистиляцією

Головними вимогами до огарку, призначеного для пірометалургійної переробки, є наступні три:

- низький вміст сульфідної сірки, яка знижує витягання цинку;
- низький вміст свинцю і кадмію, які забруднюють цинк;
- висока пористість і достатня міцність для ефективної взаємодії з газоподібним відновником.

Випал сульфідних цинкових концентратів на агломераційній машині вперше запропоновано у 1918 р. З тих пір спосіб удосконалювався у напрямі зміни способів отримання цинкового агломерату, підготовки шихти і апаратури для випалу.

Матеріал, що піддається агломеруючому випалу, повинен володіти оптимальною теплотворною здатністю. Її надлишок викликає передчасне оплавлення матеріалу, що перешкоджає достатньому видаленню сірки. Недолік теплотворення не забезпечує достатню міцність агломерату, оскільки з-за низької температури обпалюваного матеріалу погано формується рідка силікатна фаза, яка виконує функції зв'язку частинок у агломерат. Тому цинковий концентрат не можна безпосередньо піддавати агломерації, а треба спочатку обпалити для десульфурізації, а потім піддати агломерації. Тобто випал ведуть в дві стадії, як це відмічено вище. Якщо теплотворна здатність забезпечується тільки сульфідною сіркою, то в цинковому матеріалі, що агломерується, її повинно міститися 8...10 %. Це досягається шихтуванням концентрату з оборотним агломератом в необхідній пропорції для отримання вказаною вмісту C_{S_2} у шихті. Якщо в матеріалі, що агломерується, недостатньо сульфідної сірки або майже немає її, то недолік теплотворної здатності замінюється за рахунок добавок вуглецевого палива у агломераційну шихту. Залежно від способу забезпечення оптимального теплотворення шихти вибирають і спосіб забезпечення газопроникності. Якщо теплотворна здатність шихти повинна бути створена за рахунок сульфідної сірки, то шихту готують змішенням у відповідних пропорціях наступних компонентів:

- концентрату і оборотного агломерату, подрібненого до потрібної крупності;
- обпаленого "намертво" порошкового огарку з вуглецевим твердим паливом;
- обпаленого "намертво" огарку з концентратом з подальшою грануляцією;

- грануляція огарку, в якому залишена необхідна кількість сульфідної сірки.

Якщо теплотворна здатність шихти повинна бути створена за рахунок вугільної крихти або мілкового коксу, то змішують огарок-порошок з таким паливом в потрібній пропорції. На практиці вважають, що якість агломерату поліпшується при комбінації огарку з ≤ 5 % сульфідної сірки та коксикау.

Агломераційному випалу можна піддати безпосередньо концентрат, розбавлений оборотним агломератом. При цьому агломерація буде єдиною операцією в технологічній схемі. Але агломерацію можна вести на шихті, що включає заздалегідь отриманий огарок-порошок. Тоді технологія вимагає двох різнорідних випалів. Поки випалення на порошок проводили в багатоподових печах, варіанти прямої агломерації і випал-агломерації були порівнянні і застосовувалися на практиці. Але з переходом на випал у КС положення змінилося - перевагу віддали випалу-агломерації, тому що перша стадія має високу продуктивність, дозволяє утилізувати сірку і виключає забруднення навколишнього середовища сірчистим газом. В цьому відношенні привертає можливість повного використання сірки без забруднення середовища на стадії випалення, але з витратою палива на стадії агломерації.

Агломерат потрібної структури порівняно просто виходить при використанні агломератного обороту, але при цьому знижується і без того низька продуктивність агломерації в порівнянні з випалом у КС (оборот складає в шихті 80 %). Застосування для цієї мети грануляції шихти без обороту агломерату ускладнює процес, але підвищує продуктивність агломерації, а головне – якість агломерату по складу і пористості). При грануляції шихти зв'язучим служить $ZnSO_4$, який або отримують в процесі грануляції, зволожуючи шихту розчином H_2SO_4 , або зволожують шихту готовим розчином $ZnSO_4$. Кількість сульфату цинку складає 1...2 % від маси шихти. Зволожену масу перемішують і продавлюють пресом через фільтри з отворами 3,5...4,0 мм. Отриманий продукт сушать, дроблять і подають на спікаючу машину.

Першу стадію випалення з отриманням огарку-порошку ведуть у печі КС при 1080...1120 °С з повертанням циклонного пилу у КС. Завдяки цьому досягається висока продуктивність випалення

(16,3...17,3 т/(м²·добу). Хоча таке випалення укрупнює огарок і підвищує скріплення цинку в силікат, але для подальшої агломерації і дистиляції цинку це навіть корисно. Такий випал забезпечує достатньо високий ступінь десульфуризації огарку – залишковий вміст сульфідної сірки не перевершує 0,45 %. Призначення першої стадії випалу у КС полягає не тільки у видаленні і утилізації сірки для отримання Н₂SO₄, але і у видаленні летючих домішок свинцю і кадмію, що забруднюють цинк при дистиляції. Ця обставина спрощує подальшу операцію рафінування дистиляційного цинку.

Крупність і міцність агломерату, який призначено для дистиляції цинку, повинна бути різною залежно від способу: у горизонтальних або вертикальних ретортах, у електротермічних або шахтних печах. На Беловському цинковому заводі (єдиний пірометалургійний в СРСР, виробляв цинк з 1932 по 2003 рік) випал концентратів у печі КС продуктивністю 120...140 т/добу вели при наступних технологічних параметрах: температура у шарі 1080...1120 °С, питома витрата повітря 850...900 м³/(м²·година), вертикальна швидкість дуття у шарі 0,23...0,25 м/с, тиск дуття під подом 22...23 кПа, висота шару 1,8 м, питома продуктивність 13...15 т/(м²·добу), пилонос 25...30 %. Крупність огарку на виході 1,0...1,4 мм. У огарку масова частка, %: 0,2...0,4 Pb; 0,01...0,03 Cd; 0,2...0,4 S_{заг}. Агломерацію вели з добавкою мілкового коксу. При цьому додатково відганяли свинець і кадмій, отримуючи якісний агломерат, що містив, %: 57...60 Zn; 0,8...1,5 Pb; 0,09...0,13 Cd; 0,4...0,9 Cu; 8...9,5 Fe; 3,6...4,3 SiO₂; 0,9...1,35 CaO; 1..3 S_{заг}. Агломерат призначено для дистиляції цинку у рудній електротермічній печі з подальшим рафінуванням цинку.

2.5 Гідрометалургійне одержання цинку

2.5.1 Технологія агітаційного вилуговування

2.5.1.1 Типи вилуговування

Вилуговування - це витягання одного або декількох компонентів з твердих тіл (руд, концентратів, проміжних продуктів, інколи відходів виробництва) водним розчином, що містить луг, кислоту

або інший реагент. Звичайне вилуговування супроводиться хімічною реакцією, в результаті якої витягуваний компонент переходить з форми, не розчинної у воді, у розчинну. Услід за вилуговуванням проводять розділення рідкої і твердої фаз шляхом відстоювання, фільтрації та ін. Найчастіше застосовують агітаційне вилуговування, яке проводять у звичайних атмосферних умовах в реакторах з механічним, пневматичним або комбінованим перемішуванням.

Тобто, цілі переділу вилуговування – максимально можливе розчинення цинку з початкового матеріалу і відділення його від супутніх компонентів (головним чином заліза і кремнезему). Відділення цинку від супутніх компонентів досягається хімічними процесами виборчого розчинення і фізичними процесами розділення рідкої і твердої частин пульпи, що утворюється при вилуговуванні.

Зміною умов здійснення вилуговування можна досягти бажаного ступеня і швидкості витягання цинку в розчин, а також потрібного ступеня і швидкості розділення цинку і супутніх компонентів. Чим повніше і швидше досягаються вказані показники, тим складніше вилуговування. Тому переділ вилуговування в гідрометалургії цинку найбільш багатобразний і може бути вельми складним.

У гідрометалургії цинку розчинником при вилуговуванні служить сірчана кислота. Загальний принцип вилуговування полягає в замкнутості технологічного циклу, який складається з сірчанокислотного вилуговування цинкового окисленого матеріалу і регенерації H_2SO_4 при електролізі розчину $ZnSO_4$. Регенована H_2SO_4 у вигляді відпрацьованого електроліту повертається на вилуговування (див. 2.3). У цьому циклі повинен зберігатися матеріальний баланс по всіх компонентах: скільки у розчин переходить кожного компоненту, стільки його треба виводити з розчину, щоб жоден компонент не накопичувався у розчині.

Вилуговуванню в металургії цинку піддають недогарки, перегони, концентрати окислених руд, сульфідні концентрати. Ці матеріали розрізняються по речовому складу і тому схеми їх вилуговування і режими окремих операцій для них різні.

Застосовують різні за температурними і концентраційними умовами типи вилуговування: нейтральне, кисле, гаряче кисле, га-

ряче високо-кисле, автоклавне. Окрім останнього, вказані типи вилуговування використовують як послідовні стадії переділу так, щоб передача твердого матеріалу і розчину була протитечійною. При цьому неодмінно кінцевий розчин отримують на нейтральній стадії вилуговування, а кінцевий твердий залишок (кек) – на стадії з найбільшою кислотністю і температурою розчину у межах вибраної схеми. Таким чином, технологічні схеми вилуговування можуть бути одно-, двох-, трьохстадійними і так далі.

За призначенням технологічних схем можна виділити вилуговування з неповним і вилуговування з повним розчиненням цинку.

Технологічна схема вилуговування з неповним розчиненням цинку обмежує розчинення заліза і кремнезему межами, що виключають ускладнення при розділенні пульп. Ці ускладнення викликаються з-за утворення гелів цими компонентами. Схема такого типу може бути одностадійною (нейтральне вилуговування) або двохстадійною (нейтральне і кисле вилуговування). Продуктами такого процесу є цинковий розчин і цинковий кек, що містить важкорозчинні форми цинку, свинцю, заліза, кремнезему і породоутворюючих компонентів. Розчин після додаткового очищення піддають електролізу, а кек переробляють піроспособом. Нейтральне вилуговування повинне закінчуватися при $\text{pH}=4,8 \dots 5,4$, щоб забезпечити тонке гідролітичне очищення розчину. Необхідність такого очищення робить неодмінною стадію нейтрального вилуговування в будь-якій схемі переділу вилуговування для цинкового огарку.

Повне розчинення цинку не обмежує ступеня розчинення заліза. Для цієї технологічної схеми при значному збільшенні кислотності і температури шкідливий вплив кремнезему зменшується. Це передбачає багато стадій і може включати усі з перерахованих вище типів вилуговування, але неодмінним є нейтральне і гаряче кисле вилуговування, а також грубе гідролітичне очищення цинкових розчинів від значних кількостей заліза.

Продуктами повного розчинення цинку є цинковий розчин, свинцеві і залізисті кеки. Залізисті кеки – продукт грубого гідролітичного очищення розчину. Свинцевий кек є залишком від вилуговування по схемах даного типу і містить, окрім PbSO_4 і благород-

них металів, також SiO_2 і інші компоненти порожньої породи. Свинцеві кеки переробляють в свинцевому виробництві за основною технологією, а переробка залізистих кеків потребує рішення, зазвичай їх відправляють у відвал.

Між стадіями вилуговування, а також грубого гідролітичного очищення неодмінно проводять стадії розділення пульпи (відстій, фільтрація).

Умови вилуговування цинкових огарків істотно відрізняються по кінцевій кислотності розчинів (від 200 г/дм^3 до $\text{pH}=4,8\dots 5,4$) і температурам (від 45 до 95 C).

Для окислених руд застосовують процес, аналогічний нейтральному вилуговуванню огарку. Окрім того, руду обробляють на місці здобичі з-за нерентабельності дальніх перевезень. Найбільш частим ускладненням вилуговування руди є високий вміст розчинного у кислоті SiO_2 .

Вилуговування перегонів є специфічним з-за підвищеного вмісту в них шкідливих домішок.

Автоклавне вилуговування сульфідних концентратів у гідрометалургії грає особливу роль. Цей процес суміщає окислення сульфідного цинку і розчинення окисленого цинку. Окислення здійснюють киснем, розчиненим в сірчанокиислому водному розчині. Продукти окислення - елементарна сірка і гідроксид цинку. Останній розчиняється кислотою. Автоклавне вилуговування проводять при $145\dots 155 \text{ C}$ і $P_{\text{O}_2}=60\dots 70 \text{ кПа}$. Продукти цього вилуговування – свинцевий і залізистий кеки, елементарна сірка і цинковий розчин. У розчині від вилуговування цинкових матеріалів завжди міститься Fe(II) . Його необхідно окислити, щоб гідролітичним осадженням очистити розчин від заліза. Цей процес має велике значення в гідрометалургії цинку.

Витягування цинку у розчин при вилуговуванні з неповним розчиненням складає $75\dots 90 \%$, а при вилуговуванні з повним розчиненням - $92\dots 99 \%$ залежно від особливості схеми. Цинковий розчин, який отримують при вилуговуванні, повинен мати обмежений вміст наступних домішок, мг/дм^3 : $15\dots 50 \text{ Fe}_{\text{заг}}$; $8\dots 30 \text{ Fe(II)}$; $0,1\dots 0,3 \text{ As}$; $0,1\dots 2,0 \text{ Sb}$, а також $800\dots 2000$ твердого у суспензії.

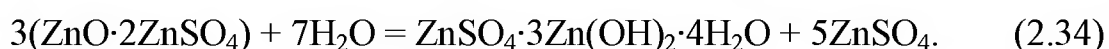
Вміст цинку у розчині зазвичай знаходиться у межах 130...170 г/дм³, а вміст домішок, що забруднюють цинк, корегується або складом приготованої з концентратів шихти, або наступними операціями по очищенню розчину. Нижче розглянуті фізико-хімічні основи процесів вилуговування, тобто їх хімізм, термодинаміка і кінетика.

2.5.1.2 Хімізм взаємодій при вилуговуванні

Вирішальне значення при вилуговуванні цинкового огарку має поведінка сполук трьох компонентів: цинку, заліза і кремнезему. Вимушене суміщення розчинення цинку і домішок обумовлено утворенням між ними з'єднань $ZnFe_2O_4$ і Zn_2SiO_4 в процесі випалення. Змінюючи кислотність розчину при вилуговуванні цинку, можна одночасно осаджувати залізо і кремнезем, що розчинилися, і таким чином відокремити їх від цинку. У основі цих процесів лежать кислотно-основні взаємодії. Вивченню кислотно-основних взаємодій у кислих сульфатних розчинах присвячені роботи вчених А.П. Снурникова, Е.В. Маргуліса, Г.М. Сергієвської, А.Д. Погорелого, Л.С. Гецькіна, і багатьох інших.

Розглянемо хімізм процесів, що протікають при вилуговуванні цинкового огарку, виходячи з кислотно-основного їх характеру.

У розділі 2.4.2.1 наведені сполуки цинку, що містяться у огарку. З них тільки сульфат цинку $ZnSO_4$ легко розчиняється у воді. Оксисульфат $ZnO \cdot 2ZnSO_4$ інконгруентно розчиняється у воді:



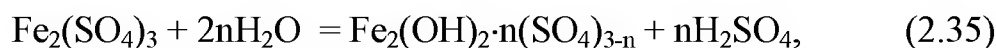
Інші з наведених сполук цинку нерозчинні у воді. У слабокислому розчині ($pH < 3$) розчиняється $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$, ZnO і Zn_2SiO_4 .

Для розчинення $ZnFe_2O_4$ і ZnS з достатньою для практики швидкістю необхідні гарячі і вельми кислі розчини ($t \geq 80$ °C і $C_{H_2SO_4} \geq 50$ г/дм³). Значні кількості заліза огарку знаходяться не лише у формі фериту цинку, але і у вигляді Fe_2O_3 , який так же погано розчиняється у кислих розчинах, як і ферити. Проте наявність у огарку залишків сульфідної сірки, яка виступає відновником Fe(III) у оксиді і феритах, викликає перехід заліза у розчин в стані Fe(II). Вільний і зв'язаний в породу кремнезем SiO_2 практично не розчиня-

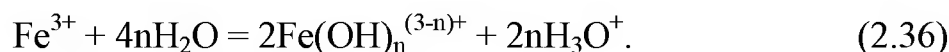
ється в розчинах H_2SO_4 . В технології вилуговування огарку використовується відмінність у поведінці з'єднань цинку, заліза і кремнезему. У окислених цинкових рудах або у отриманих з них концентратах, окрім Zn_2SiO_4 , може міститися каламін $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$, який легко розчиняється у слабокислих розчинах.

Для очищення розчинів від заліза використовують гідролітичне осадження. Попутно спільно осідають домішки As, Sb і ін.

Гідроліз Fe^{3+} у сульфатному розчині – це взаємодія його з водою, в результаті якого утворюються міцні гідроксокомплекси (малодисоційовані сполуки), наприклад:



або в іонній формі



Якщо у кислому розчині нейтралізувати кислоту огарком, та рівновага реакцій (2.35) або (2.36) зрушується управо. Це сприяє насиченню розчину гідроксокомплексом заліза, який починає випадати в осад у вигляді важкорозчинної гідроксосполуки заліза. Осадження продукту гідролізу шляхом нейтралізації H_3O^+ називається гідролітичним осадженням. З сульфатних розчинів, що містять Fe(III), залежно від їх складу і температури гідролітично осідають кристалічні фази $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_4(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_5\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$, FeOHSO_4 , FeOOH , Fe_2O_3 , а також аморфні гідрати основного сульфату $2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (де $n=6\dots 8$) і оксиду $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (де $n<3$). Аморфні осідання фактично є ультракристалічними, але колоїдна дисперсність кристалів і їх агрегація додають осіданням властивості аморфних. Такі фази не містять OH^- -груп, що обумовлене механізмом їх утворення. Це свідчить про необґрунтованість виразу їх формулами $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Аморфний основний сульфат раніше зазвичай представляли гідратом оксиду або гідроксидом Fe(III). У сполуках, що містять гідроній (H_3O^+), ця група може замінюватися іншими одновалентними іонами (R^+), якщо вони містяться у розчині. Здібність до заміщення росте у ряді Na^+ , NH_4^+ , K^+ . Технологічне значення в гідрометалургії цинку мають ярозит

$R^+Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$, гетит $\alpha\text{-FeOOH}$, гематит $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, а також аморфний основний сульфат $2Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot nH_2O$.

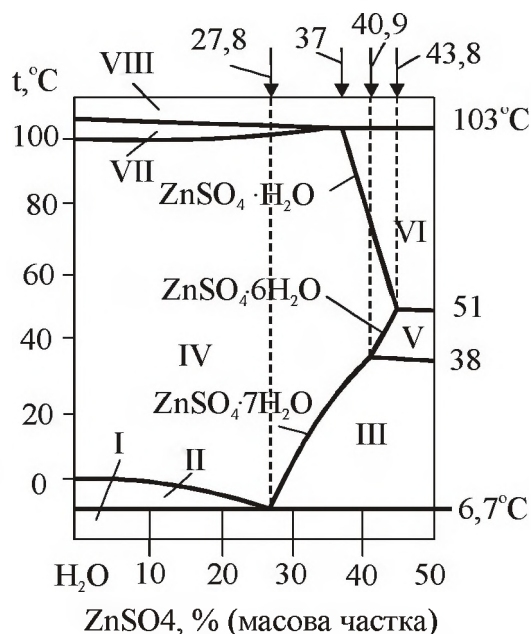
Розглянемо умови утворення кожної з цих сполук. Ярозити осідають з кислих сульфатних розчинів ($pH \leq 1,7 \dots 2,5$ залежно від типу R^+ і t). У ярозитах R^+ - це Na^+ , NH_4^+ або K^+ . Наряду з R^+ завжди міститься $H_3O^+:(R^+, N_3O^+)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$. Частка H_3O^+ у ярозитах збільшується з підвищенням температури розчину, із зменшенням здатності, що заміщає, R^+ . З менш кислих розчинів осідає $2Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot nH_2O$. Але якщо в розчині $C_{Fe^{3+}} \leq 1$ г/дм³ і $pH > 2,0 \dots 2,5$, то аморфний основний сульфат, що осів, переходить в гетит. Для осадження гематиту необхідні автоклавні умови: $180 \dots 200$ °C і обмежена кислотність $C_{H_2SO_4} < 66 \dots 112$ г/дм³ (у залежності від C_{Zn} і температури). Основним джерелом розчинного кремнезему в огарках або окислених рудах є силікати цинку. Кремнезем переходить в розчин у вигляді ортокремнієвої кислоти:



Існує деяка область кислотності розчину ($pH \sim 2,0 \dots 3,5$), в якій H_4SiO_4 утворює дійсний розчин. Якщо зміщуватися від області існування дійсних розчинів кремнекислоти у бік збільшення кислотності ($pH < 2$) або у бік зменшення кислотності ($pH > 3,5$), то послідовно утворюються золі, гелі, коагелі і коагуляти, тобто колоїдні стани і продукти їх руйнування. Продукти руйнування колоїдних розчинів кремнекислот при значних їх кількостях погіршують розділення пульпи і показники вилуговування.

2.5.1.3 Термодинаміка процесів вилуговування

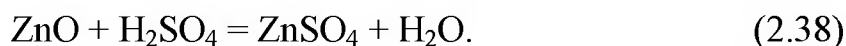
Розчинність сульфату цинку у воді визначає граничні концентрації цинку в розчині, що утворюється. На рис. 2.24 представлено розчинність $ZnSO_4$ залежно від температури та складу кристалогідратів, що рівноважні з розчином. Як видно з цього рисунку, розчинність $ZnSO_4$ підвищується із зростанням температури до $51,5$ °C, а потім знижується. У практиці вилуговування вибирають масові частки $ZnSO_4$ в межах $23 \dots 30$ %, що значно нижче за насичення при $40 \dots 100$ °C.



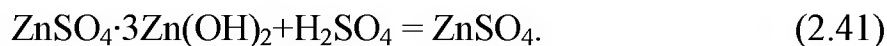
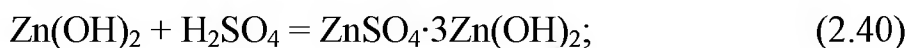
Фазові поля: I – $\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}} + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; II – $\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}} + \text{L}$; III – $\text{L} + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; IV – L; V – $\text{L} + \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; VI – $\text{L} + \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; VII – $\text{L} + \text{H}_2\text{O}_{\text{пара}}$; VIII – $\text{H}_2\text{O}_{\text{пара}} + \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (L - водний розчин)

Рисунок 2.24 – Діаграма стану системи $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при тиску 100 кПа

Кислотне розчинення цинку характеризується рівновагою реакції



Ця реакція є сумарною і складається з реакцій



Рівновага складових реакцій реалізується лише у водних середовищах при зміні рН від 7 до 5. При $\text{pH} < 5$ реакція (2.38) не обротається і протікає до кінця управо. Рівноважне розчинення для зв'язаного у силікат ZnO , аналогічне розчиненню цинку, а для фериту цинку - реалізується у більш кислих середовищах.

Гідролітичне осадження катіонів Me^{2+} з сульфатних розчинів починається при підвищенні рН до деякого значення з утворенням в осаді зазвичай основних сульфатів типу $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{Me}(\text{OH})_2$. Це важкорозчинне з'єднання, для якого при $t = \text{const}$ величина добутку активностей $L_a = a_{\text{Me}}^{n+1} \cdot a_{\text{OH}} \cdot a_{\text{SO}_4} = \text{const}$. Якщо прологарифмувати

цей вираз для L_a і перетворити $\lg a_{\text{OH}^-} = \lg K_W + \text{pH}$ (де K_W – іонний добуток води), то отримаємо вираз для $\text{pH}_{\text{поч}}$

$$\text{pH}_{\text{поч}} = \frac{1}{2n} \lg L_a - \lg K_W - \frac{n+1}{2n} \lg a_{\text{Me}} - \frac{1}{2n} \lg a_{\text{SO}_4}. \quad (2.42)$$

При $\text{pH} > \text{pH}_{\text{поч}}$ термодинамічне можливе гідролітичне осадження Me^{2+} . З рівняння 2.42 виходить наступне. По-перше, $\text{pH}_{\text{поч}}$ для різних Me^{2+} тим вище, чим більше L_a відповідного основного сульфату, тобто чим більше його розчинність. По-друге, $\text{pH}_{\text{поч}}$ для даного Me^{2+} залежить від температури (L_a і K_W – функції t) і від складу розчину (a_{Me} і a_{SO_4}).

При гідролітичному осадженні Me^{2+} можуть випадати в осад різні з'єднання залежно від температури і концентрації C_{Me} у розчині. У розділі 2.5.1.2 наведено ряд сполук, що утворюються при гідролітичному осадженні Fe(III).

Так, при заданій температурі зміна кислотності розчину дає ряд рівноважних фаз Fe(III) у осаді, але цей ряд може містити не всі сполуки, відмічені вище. При різних температурах реальний ряд фаз може містити різну їх сукупність. Це підтверджують експериментальні дані, які отримані ще у 1922 р. Позняком і Мервіним та показані на рис. 2.25 і рис. 2.26.

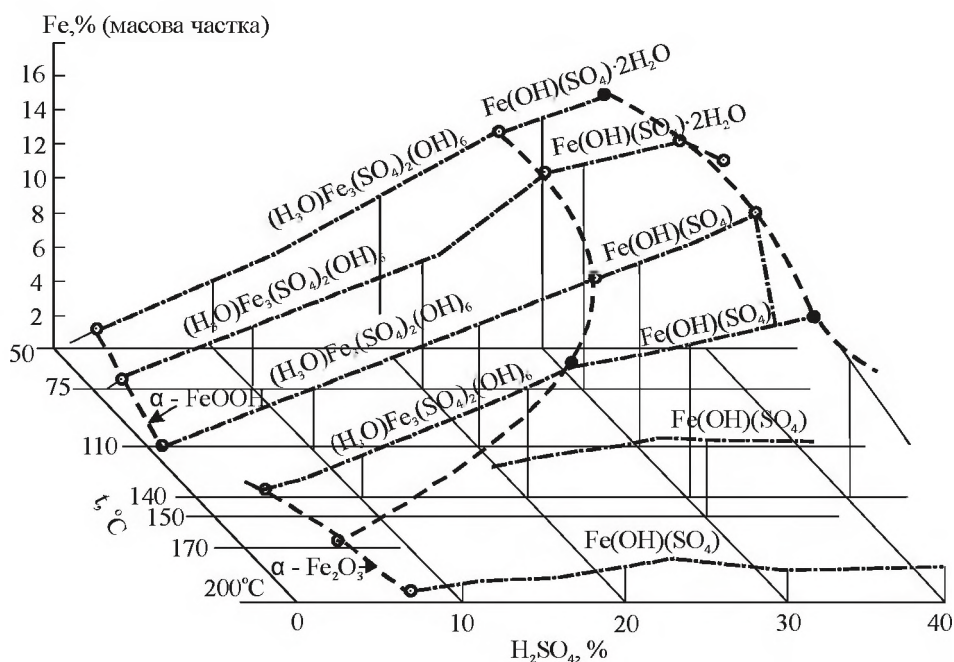


Рисунок 2.25 – Діаграма розчинності системи Fe₂O₃-SO₃-H₂O при різних температурах в області помірно кислих розчинів

Для утворення деяких стійких твердих фаз необхідні дуже тривалі витримки, що позбавляє ці фази практичного значення. Наприклад, стани, що показані на рис. 2.25 і 2.26, досягалися витримками протягом 1,5...2 місяців при 50...100 °С та 7...10 днів при $t > 100$ °С.

У цинкових розчинах завжди присутня деяка кількість Fe(II), який утворюється головним чином в результаті взаємодії Fe(III) в огарку з сульфідною сіркою. Гідролітичне осадження Fe(II) без осадження Zn(II) неможливе. Щоб достатньою мірою очистити розчин від заліза, необхідно окислити Fe(II) до Fe(III).

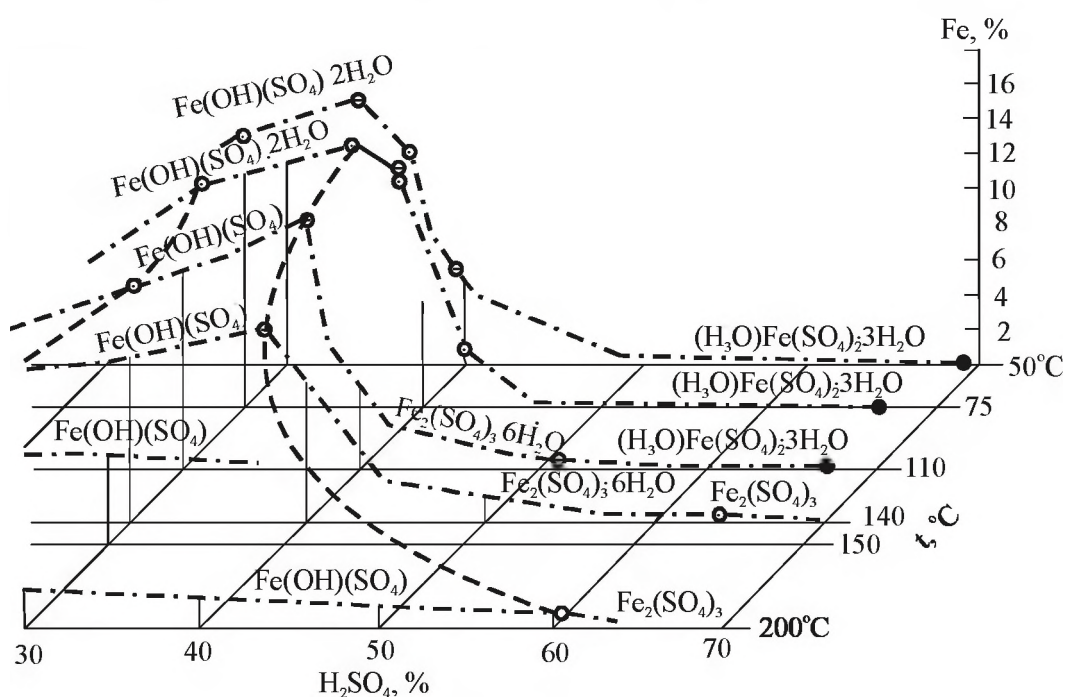
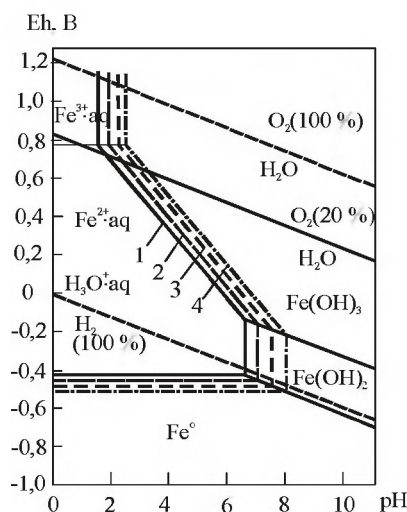


Рисунок 2.26 – Діаграма розчинності системи $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при різних температурах в області дуже кислих розчинів

Окислення Fe(II) до Fe(III) в системах $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ і $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Zn}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ термодинамічно характеризується діаграмами Eh-pH, де Eh – редокс потенціал (окислювально-відновний потенціал), приведений до водневої шкали, тобто Eh=0 для водневого електроду в стандартних умовах. На рис. 2.27 і рис.2.28 наведена діаграма Eh-pH.

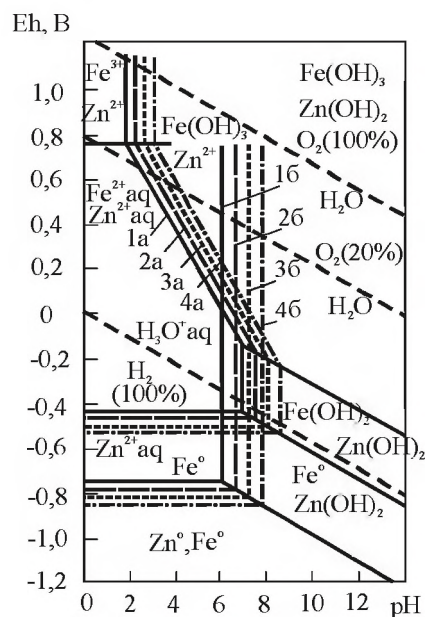
На діаграмах вказано області існування переважних станів заліза і цинку. Суцільна лінія $\text{H}_2\text{O-O}_2$ відповідає Eh при рівноважному тиску O_2 над розчином $P_{\text{O}_2} = 20$ кПа (повітря), а пунктирна лінія

$\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ - для $P_{\text{O}_2}=100$ кПа. Лінія H_2-H^+ відповідає Eh в розчині, над яким рівноважне $P_{\text{H}_2}=100$ кПа. З рис. 2.27 і 2.28 видно, що рівноважний початковий рН окислення Fe^{2+} з утворенням гідроксиду Fe^{3+} збільшується з пониженням $C_{\text{Fe}^{2+}}$ у розчині. Між рН=1 і рН=3,5 є область, в якій Fe^{2+} у повітряному середовищі окислюватися не буде, а при вищих рН окислення буде тим вірогідніше, чим вище рН.



1 - 10; 2 - 10^{-1} ; 3 - 10^{-2} ; 4 - 10^{-3}

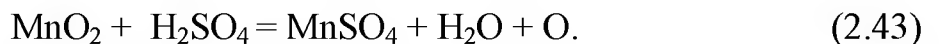
Рисунок 2.27 – Діаграма Eh-рН для системи Fe- $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ при $t_{\text{кімн}}$ і $P_{\Sigma}=100$ кПа. Граничні умови рівноважного співіснування Fe^{3+} і Fe^{2+} з $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe^{2+} з $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при різних C_{Fe} , г-іон/дм³



1 - 10; 2 - 10^{-1} ; 3 - 10^{-2} ; 4 - 10^{-3}

Рисунок 2.28 – Діаграма Eh-рН для системи Fe-Zn- $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, при $t_{\text{кімн}}$ і $P_{\Sigma}=100$ кПа. Граничні умови рівноважного співіснування Fe^{3+} і Fe^{2+} з $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (а) і Zn^{2+} і $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (б) при різних C_{Me} , г-іон/дм³

У атмосфері кисню окислення Fe^{2+} термодинамічно можливо у всьому інтервалі рН. З термодинамічних даних виходить, що окислення Fe^{2+} газоподібним O_2 у атмосфері повітря доцільно застосовувати в цинкових розчинах з достатньо високим рН. Якщо необхідно окисляти Fe^{3+} у розчинах з високою кислотністю, то використовують як окислювач MnO_2 (піролюзитову руду, концентрат). Дія MnO_2 заснована на тому, що при достатньо високій концентрації H_2SO_4 відбувається розкладання оксиду марганцю з виділенням атомарного кисню по реакції



Атомарний кисень у момент утворення володіє високою хімічною активністю.

2.5.1.4 Кінетика процесів вилугування

Розглянемо кінетику процесів, що протікають при вилугуванні цинкових матеріалів. У кінетиці вилугування цинкового огарка визначальними є процеси:

- розчинення легкорозчинної форми цинку ZnO ;
- розчинення важкорозчинної форми ZnFe_2O_4 ;
- осадження заліза Fe(III) і кремнезему SiO_2 .

Розчинення ZnO , згідно даним І.А. Каковського і Б.Д. Халезова, протікає у зовнішньо-дифузійній області. При цьому, якщо $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 30 \text{ г/дм}^3$, то швидкість процесу лімітується дифузією H_2SO_4 до поверхні твердої фази ZnO . Але якщо $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 30 \dots 200 \text{ г/дм}^3$, то лімітуючою стадією є дифузія ZnSO_4 від поверхні твердої фази. Відповідно до вказаного характеру кінетики процесу його швидкість виражається наступними рівняннями:

$$v = -\frac{dm}{dt} = D_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{S}{\delta} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ для низьких } C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \quad (2.44)$$

$$v = -\frac{dm}{dt} = D_{\text{ZnSO}_4} \cdot \frac{S}{\delta} \cdot (\bar{C}_{\text{ZnSO}_4} - C_{\text{ZnSO}_4}) \text{ для високих } C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \quad (2.45)$$

де m - маса ZnO ;

τ - час; D - коефіцієнт дифузії на найповільнішій стадії;

δ - товщина дифузійного шару, яка постійна при заданому режимі перемішування;

\bar{C}_{ZnSO_4} - концентрація ZnSO_4 у насиченому розчині;

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, C_{\text{ZnSO}_4}$ - концентрації відповідного компонента у розчині.

Лімітація процесу дифузії ZnSO_4 від поверхні ZnO обумовлена, по-перше, оборотністю реакції (2.35) при низькій $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, по-друге, великою відмінністю коефіцієнтів дифузії ($D_{\text{ZnSO}_4} / D_{\text{H}_2\text{SO}_4} \leq 1/3$), і у-третьє, зменшенням розчинності ZnSO_4 при збільшенні $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$.

Температура порівняно слабо впливає на швидкість розчинення ZnO в розчині H_2SO_4 (енергія активації складає 10...20 кДж/моль в залежності від способу перемішування), що характерно для зовнішньо-дифузійного режиму. Механізм взаємодії ZnO з розчином H_2SO_4 і його вплив на швидкість процесу можна представити таким чином. Як наголошувалося, ZnO у водному середовищі перетворюється на $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Гідроксид може співіснувати з розчином, що має $\text{pH} \sim 6 \dots 7$. При менших pH ($\sim 4,8 \dots 6,0$) в сульфатних розчинах стійкий $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, а при ще менших pH вказані фази розчиняються. Отже, на контакті $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{SO}_4$ повинні утворюватися зони твердих продуктів $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, відповідно до пониження кислотності розчину у прикордонному шарі. Листкова кірка з вказаних фаз на зернах ZnO зберігає постійною малу товщину у процесі розчинення при постійності гідродинаміки у прикордонному рідкому шарі і великій швидкості витрачання кислоти на реакцію. Тому швидкість розчинення ZnO залежить лише від зовнішньої дифузії. Проте у області низьких кислотностей ($\text{pH} > 2 \dots 3$), коли ZnO служить нейтралізатором розчину, роль внутрішньої дифузії через кірку твердих продуктів взаємодії ZnO з ZnSO_4 може бути вирішальною у кінетиці процесу.

Кінетика розчинення ZnFe_2O_4 описується рівнянням

$$v = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot S \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \quad (2.46)$$

де v – швидкість розчинення;

$K_0 = \text{const}$;

E – енергія активації;

S – площа поверхні фериту;

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – концентрація H_2SO_4 .

Швидкість розчинення ZnFe_2O_4 значно росте з підвищенням

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ($n=1,5\dots 2,0$) і температури ($E=55\dots 60$ кДж/моль), але слабо залежить від швидкості перемішування. Прийнято вважати, що процес протікає в кінетичній області. За даними Л.І. Бейсекєєвой і В.М. Піскунова, для синтетичного ZnFe_2O_4 при $50\dots 90$ °С, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98$ г/дм³ і швидкості перемішування $\omega - 1,0$ с⁻¹, питома швидкість $V/S = 2,51 \exp(-6439/T)$, де V/S , моль/(см²·с); T , К.

Кінетика розчинення Zn_2SiO_4 не вивчена, але відомо, що цей силікат досить легко розчиняється навіть у слабокислих розчинах по реакції (2.34).

Кінетика гідролітичного осадження Fe(III) не отримала задовільного опису у формі кінетичних рівнянь з-за багатостадійності цього процесу і зміни лімітуючої стадії при зміні умов протікання процесу. Проте встановлені чинники, що впливають на швидкість процесу, і накопичені дані, що дозволяють скласти уявлення про механізм процесу і про лімітуючі стадії в різних умовах.

Технологічне значення має гідролітичне осадження Fe(III) у формі ярозиту, гетиту, гематиту і аморфного основного сульфату (див. 2.5.1.2). Узагальнивши літературні відомості, Е.В. Маргуліс із співробітниками запропонували наступний механізм гідролітичного осадження Fe(III) у вказаних формах.

При атмосферному тиску з сульфатних цинкових розчинів гідролітичне осадження Fe(III) можливо у формі ярозитів $\text{R}^+\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ або аморфного основного сульфату $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ залежно від кислотності розчину. Граничні значення $\text{pH}_{\text{a-я}}^*$ (вище $\text{pH}_{\text{a-я}}$ осідає аморфний основний сульфат, а нижче $\text{pH}_{\text{a-я}}$ - ярозит) лежать у межах $1,7\dots 2,5$ (залежно від $C_{\text{Fe(III)}}$ і t розчину а також від типу R^+). Індекс (*) вказує, що граничні значення pH віднесені до утворення аморфного сульфату (а) та ярозіту (б).

Чим вище t і нижче C_{Fe} , тим більше $\text{pH}_{\text{a-я}}$. Чим більше швидкість утворення R^+ -ярозіту за рівних умов (вона збільшується у ряді $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+$), тим нижче $\text{pH}_{\text{a-я}}$. Кінетика осадження ярозіту і аморфного основного сульфату істотно різна, що обумовлене відмінністю у механізмі їх утворення: осадження ярозіту має механізм кристалізації, а аморфного сульфату - полімеризації.

Ярозит $\text{R}^+\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ утворюється в кислих сульфатних

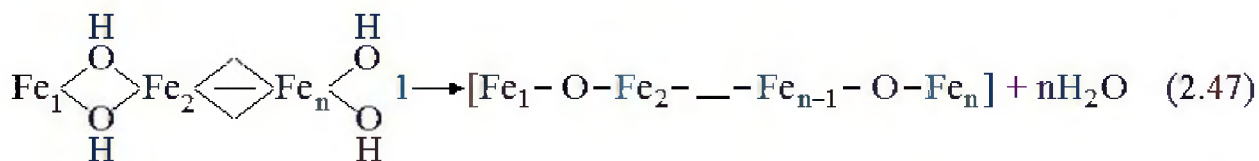
розчинах ($pH < pH_{a-я}$) в результаті гідролізу Fe^{3+} і кристалізації продуктів гідролізу. Чим більше pH , C_{Fe} і t , тим швидше протікає осадження. За певних умов осадження ярозіту прискорюється додавкою кристалів ярозіту, які служать центрами кристалізації.

Швидкість осадження $Fe(III)$ у формі ярозіту визначається співвідношенням швидкостей гідролізу Fe^{3+} і кристалізації ярозіту. Процес кристалізації має дві стадії: утворення центрів кристалізації і лінійне зростання кристалів. На практиці осадження ярозіту прискорюють підвищенням температури, близької до t , підвищенням pH , близького до $pH_{a-я}$ і додаванням ярозітової затравки. З розчину із значною кислотністю ярозіт випадає не відразу, а після закінчення деякого часу (індукційний період $\tau_{інд}$).

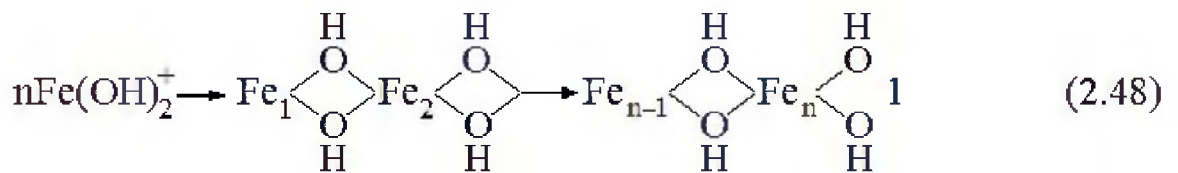
Аморфний основний сульфат $2Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot H_2O$ утворюється у слабкокислих розчинах в результаті гідролізу Fe^{3+} і полімеризації продуктів гідролізу. Якщо в розчині присутні сторонні одновалентні іони R^+ (H_3O^+ утворюється з води і тому не є стороннім), то утворення аморфного сульфату можливе в умовах, коли $pH > pH_{a-я} = 1,7 \dots 2,5$. Якщо у розчині немає R^+ , то $pH_{поч}$ осадження цього сульфату трохи нижче $pH_{a-я}$ (на $0,2 \dots 0,3$ одиниці pH). З пониженням pH у області $pH_{поч}$ різко збільшується $\tau_{інд}$.

Швидкість осадження аморфного основного сульфату (АОС) значно вища за швидкість осадження ярозіту. При pH ці швидкості рівні, тобто максимальна швидкість осадження ярозіту рівна мінімальній швидкості осадження аморфного сульфату. Прискорення осадження аморфного сульфату викликає підвищення t і C_{Fe} , а також pH .

Механізм утворення $2Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot nH_2O$ полягає у полімеризаційній поліконденсації гідроксокомплексів $Fe(III)$. Суть цього процесу полягає у полімеризації комплексних іонів $Fe(III)$ за допомогою OH^- - мостиків (наприклад, комплексу $Fe(OH)_2^+$):



з подальшою оксоляційною поліконденсацією (перехід OH^- мостиків у O -мостики з відщеплюванням H_2O):



Поліконденсація і є причиною того, що в аморфному основному сульфаті не виявляються ОН- групи. Обидві стадії процесу прискорюються з підвищенням рН і t і приводять до появи твердої фази колоїдної дисперсії. Осад аморфного основного сульфату - продукт коагуляції колоїдної фази. Підвищення C_{Fe} прискорює осадження $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, але веде до утворення слизистих опадів – коагелів, які дуже несприятливі для розділення пульп і для їх старіння з переходом в кристалічний стан.

Старіння осаду аморфного основного сульфату перетворює його на гетит $\alpha\text{-FeOOH}$. Якщо АОС утворений в умовах низьких C_{Fe} ($<1 \text{ г/дм}^3$), то це прискорює старіння його осаду і утворення $\alpha\text{-FeOOH}$. Гетит - кристалічна фаза. Перехід $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ у $\alpha\text{-FeOOH}$ досить тривалий процес.

Утворення $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при гідролітичному осадженні $\text{Fe}(\text{III})$ відбувається у автоклавних умовах досить швидко, якщо $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 66 \dots 112 \text{ г/дм}^3$.

Швидкість осадження SiO_4^{4-} підвищується з видаленням рН розчину з області значень рН=2...3 як у бік більш великих, так і у бік менших рН. Механізм утворення осадів кремнекислоти також полягає у полімеризації SiO_4^{4-} з утворенням золей і гелей H_4SiO_4 у області рН>3. Але в області рН<2 іони SiO_4^{4-} схильні до оксоляційної поліконденсації з утворенням золей H_2SiO_3 і їх руйнуванням, що приводить до утворення зернистих осадів (коагулятів). Осідання кремнекислоти, що утворюються у кислих розчинах, сприятливіші для відстою і фільтрації пульп, чим осідання, що утворюються у слабокислих розчинах. Підвищення концентрації SiO_4^{4-} прискорює осадження кремнекислоти, але дає коагелі, які дуже несприятливі для розділення пульп.

В процесі очищення розчину від заліза відмінність механізмів окислення Fe^{2+} газоподібним киснем і піролюзитом приводить до різного впливу умов на швидкість процесу. При окисленні Fe^{2+} га-

зоподібним O_2 швидкість процесу збільшується з підвищенням C_{Fe} (перший порядок) і C_{O_2} (перший порядок по концентрації O_2 у газовій фазі). Зниження початкового pH_0 різко уповільнює процес. При повітряному дутті при $pH < 3$ процес практично припиняється. Кількісно ця залежність може бути виражена за інших рівних умов рівнянням

$$\lg v = \alpha \cdot pH_0 + \lg b, \quad (2.49)$$

де v - швидкість, а α і b — константи.

У ході окислення Fe^{2+} знижується pH розчину, якщо Fe^{3+} осідає. Це служить уповільнюючим чинником, а якщо окислення Fe^{2+} ведуть у достатньо кислих розчинах, що виключають осадження Fe^{3+} , то pH підвищується, що сприятливо для процесу. Наявність у розчині Cu^{2+} або інших неосідаючих іонів змінної валентності каталітично прискорює процес. Таким чином, формальна кінетика процесу описується рівнянням

$$v = \frac{dC_{Fe}}{d\tau} = k \cdot C_{Fe^{2+}} \cdot C_{O_2} \cdot C_{Cu}^{0,5} \cdot \exp\left(\frac{b}{C_{H_2SO_4}^a}\right). \quad (2.50)$$

З цього рівняння виходить можливість інтенсифікації процесу застосуванням замість повітря технічного кисню, що в 4,5...5,0 разів прискорює процес. Для окислення Fe^{2+} у розчині піролюзитом найбільш сприятлива кислотність $C_{H_2SO_4} = 5...15$ г/дм³. Швидкість окислення пропорційна площі поверхні MnO_2 і $C_{Fe^{2+}}$. При крупності частинок $MnO_2 < 0,19$ мм, $C_{H_2SO_4} = 13$ г/дм³, $C_{Zn} = 110$ г/дм³, триразовій витраті MnO_2 , $t = 50$ °С час повного окислення при $(C_o)_{Fe^{2+}} = 0,25...1,0$ г/дм³ рівне 10...15 хвилин, а при $(C_o)_{Fe^{2+}} = 5$ г/дм³ - 30 хвилин. Це у декілька разів швидше, ніж окислення повітрям. Гидролітичне осадження Fe^{3+} і SiO_4^{4-} відбувається з утворенням і руйнуванням колоїдних розчинів (золей) $2Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot nH_2O$ або H_4SiO_4 . Залежно від того, до якого стану рідкої частини пульпи приведе процес руйнування золей, пульпа добре або погано відстоюється, згущується і фільтрується. Можливі три типи станів продуктів руйнування золей: гелі, коагелі і коагуляти. Всі ці стани можливі при руйнуванні золя H_4SiO_4 в умовах нейтрального вилуговування огарку або окислено-

го концентрату.

Гель - це каркасна макроструктура, утворена полімеризованими у тривимірні сітки іонами SiO_4^{4-} , яка викликає застигання розчину або значне підвищення його в'язкості. Такий стан погіршує або повністю припиняє відстій пульпи.

Коагель - це слизистий гідрофільний осад, що утворюється в результаті руйнування гелю. Коагель утрудняє згущування пульпи, ослабляє зчеплення осаду з фільтр-тканиною, що приводить до сповзання або передчасного відшаровування осаду від фільтруючої поверхні на вакуум-фільтрах, уповільнює і припиняє фільтрацію із-за закупорки пір у фільтр-тканини.

Коагулят - це дисперсний аморфний (ультракристалічний) осад, достатньо щільний для відстою і фільтрації, який утворюється при руйнуванні золю, що не перейшов в гель.

Встановлено, що чим більший надлишок нейтралізатору задавати у розчин, тим краще відстоюються і згущуються аморфні осадки $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або H_4SiO_4 . Погіршенню розділення пульп сприяє перебування їх при $\text{pH}=2,0 \dots 4,5$. Чим швидше за допомогою ZnO в пульпі створюється вищий pH , тим краще розділяється пульпа. Область $\text{pH}=2 \dots 3$ відповідає найбільшій стійкості SiO_4^{4-} . Якщо в цій області pH концентрація SiO_4^{4-} в розчині значна, а нейтралізація розчину проводиться поволі, то утворюється концентрований золь, що переходить в гель (перехід золя в гель – повільний процес). Чим нижче температура золя, тим при меншій концентрації колоїдних частинок утворюється гель. Руйнування гелю веде до утворення коагелю. Отже, щоб уникнути утворення пульп, що погано розділяються, треба виключити утворення гелю. Для цього необхідно або мати низькі концентрації SiO_4^{4-} , або, якщо концентрація SiO_4^{4-} значна, треба нагрівати розчин. Можна також швидко нейтралізувати розчин, щоб викликати пряму коагуляцію кремнекислоти з утворенням коагуляту, минувши стан гелю.

Золь H_4SiO_4 у області $\text{pH}>3$ має негативний заряд на колоїдних частинках, тому високозарядні протиположні іони Al^{3+} , Fe^{3+} в розчині, адсорбуються на колоїдах і знижують їх зарядженість, що сприяє коагуляції. Всі ці умови треба застосовувати при вилуговуванні висококрем'янистих цинкових матеріалів.

2.5.1.5 Апаратура для вилуговування і розділення пульп

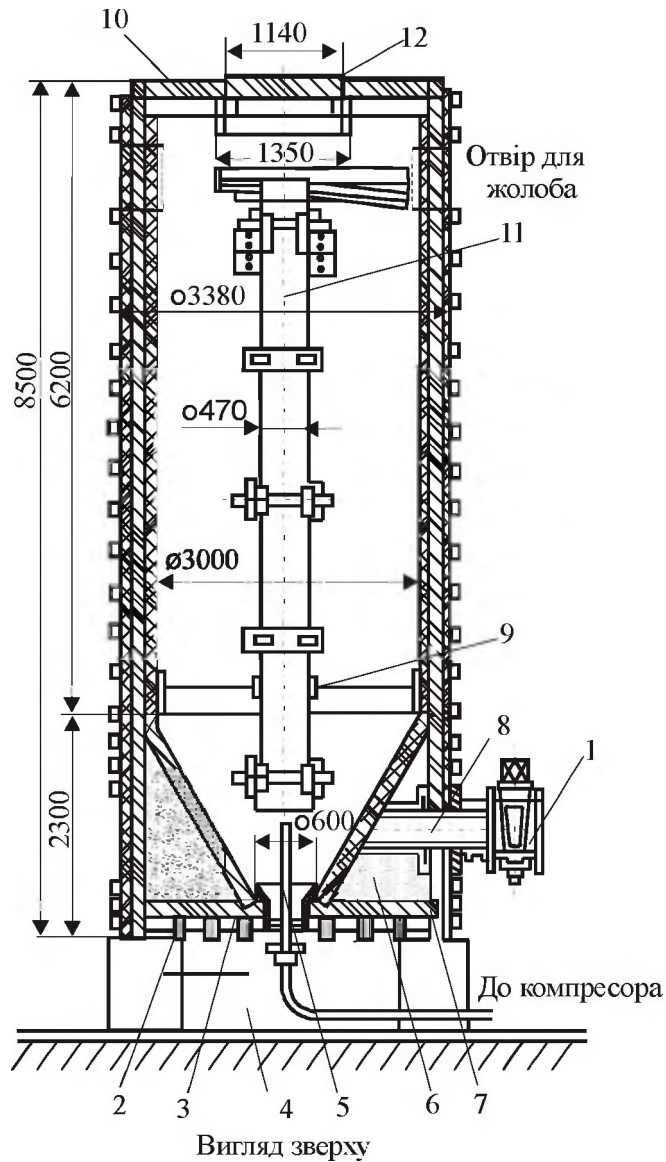
При вилуговуванні зазвичай використовують два типи реакторів: чани з пневматичним перемішуванням (пачуки або пневматичні агітатори) і з механічним перемішуванням (механічні агітатори). Пачуки конструктивно простіше, ніж механічні агітатори, але їх недолік полягає в тому, що барботаж повітрям охолоджує пульпу і створює у ній окислювальні умови, а це часто небажано, оскільки, по-перше, охолодження погіршує відстій пульп з підвищеним вмістом розчинних заліза і кремнезему. По-друге, для очищення розчину цинковим пилом окислювальні умови погіршують показники цементації. При вилуговуванні огарку пачуки прийнятні для сировини, яка дає пульпи, що добре розділяються, отже підходять для двостадійного безперервного вилуговування. Крім того, пачуки сприятливі для окислення Fe^{2+} при нейтральному вилуговуванні.

Механічні агітатори вигідно відрізняються від пачуків теплозбереженням у пульпі. Механічне перемішування зручніше для регулювання масообміну у пульпі. Це обумовлює застосування механічних агітаторів як в періодичному одностадійному, так і в безперервному двохстадійному вилуговуванні.

Пачук (рис. 2.29) має циліндровий корпус з конічним дном, виконаний з дерева або листової сталі і футерований зсередини листовим свинцем або кислототривкою цеглиною з підшаром з поліізобутилену. У центрі пачука встановлена вертикальна труба з неіржавіючої сталі. Через трубу знизу пропускають стисле повітря (0,18...0,20 МПа) і створюють аероліфт пульпи, тобто під'їм з бульбашками повітря по трубі, в яку знизу втягується пульпа. Таким чином, створюється інтенсивна циркуляція пульпи. У верхній частині корпусу є отвори для жолобів, по яких подається в пачук і випускається з нього пульпа. У верхній частині аероліфтної труби встановлений поворотний лоток, що направляє потік з аероліфту до випускного лотка (по прямій або під кутом до того, що поступає в пачук потоку пульпи).

У центрі конусного дна під трубою аероліфту введена труба для подачі стислого повітря. У нижній частині пачука розташована випускна труба для випуску пульпи для виконання в ній ремонтних

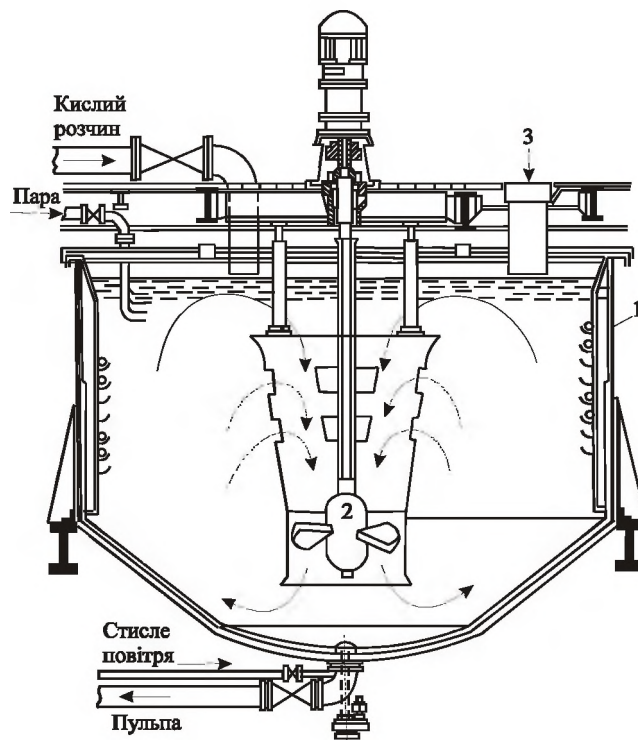
робіт. Зверху пачук закритий кришкою в цілях безпеки обслуговуючого персоналу.



1 – пробковий кран; 2 – підкладні бруси; 3 – днище; 4 – конусне дно; 5 – труба подачі стислого повітря; 6 – кварцевий пісок; 7 – зовнішня клепка; 8 – випускна труба; 9 – стягування; 10 – кришка агітатора; 11 – труба аероліфту; 12 – кришка оглядового люку

Рисунок 2.29 – Схема пачука

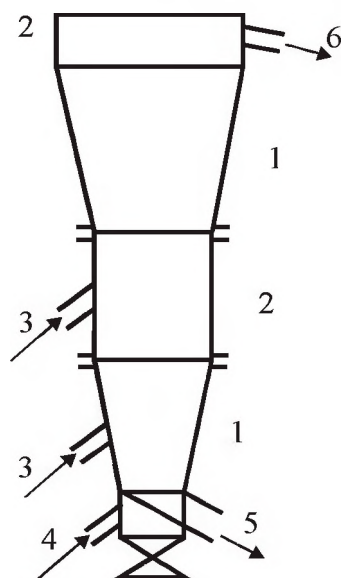
Ємкість пачуків зазвичай складає 40...100 м³, діаметр 3...4 м, висота 6...9 м, труба-аероліфт має діаметр 300...400 мм. Механічні агітатори (рис. 2.30) мають сталевий циліндровий корпус з напівкруглим дном. Зсередини агітатор футеровано кислотостійкою цеглиною на спеціальній мастиці з підшаром з поліізобутилену. Пристрій для перемішування складається з приводу з пропелерною мішалкою і дифуззором, виконаних з корозійно- і абразивно-стійких сталей (іноді гумовані).



1 – корпус; 2 – пропелерна мішалка; 3 – завантажувальний отвір для огарку
Рисунок 2.30 – Механічний агітатор

Дифуззор сприяє інтенсивному перемішуванню. У нім є вікна для розподілу циркуляційних потоків пульпи. Привід мішалки дозволяє міняти число оборотів мішалки (60...150 об/хвил.). Ємкість агітаторів 60...100 м³, максимальній ємкості відповідають висота 4,6 м і діаметр 6,2 м. При необхідності підтримувати температуру пульпи вище 60 °С механічний агітатор забезпечують зміювиками з кислотостійкої сталі, через які пропускають пару. Огарок і відпрацьований електроліт завантажують у агітатор зверху, а пульпу випускають через отвір у дні. Для очищення при забиванні отвору у дні твердою частиною пульпи до нього підводиться стисле по-

вітря. Для вилуговування з неповним розчиненням цинку Гінцветметом і МІСіС розроблено реактор киплячого шару. Цей реактор (рис. 2.31) має вигляд труби змінного перетину, що збільшується по висоті при співвідношенні максимального діаметру перетину до висоти $D/H=1,0/2,5$. Початковий розчин подають під натиском знизу, а твердий матеріал - зверху або в середню частину реактору; пульпу вивантажують через зливний поріг у верхній частині.



1 – кінцеві частини корпусу; 2 – циліндрові частини корпусу; 3 – отвори для нейтральної пульпи; 4 – отвір для відпрацьованого електроліту; 5 – отвір для пульпи вилуженого матеріалу; 6 – отвір для зливу отриманого розчину

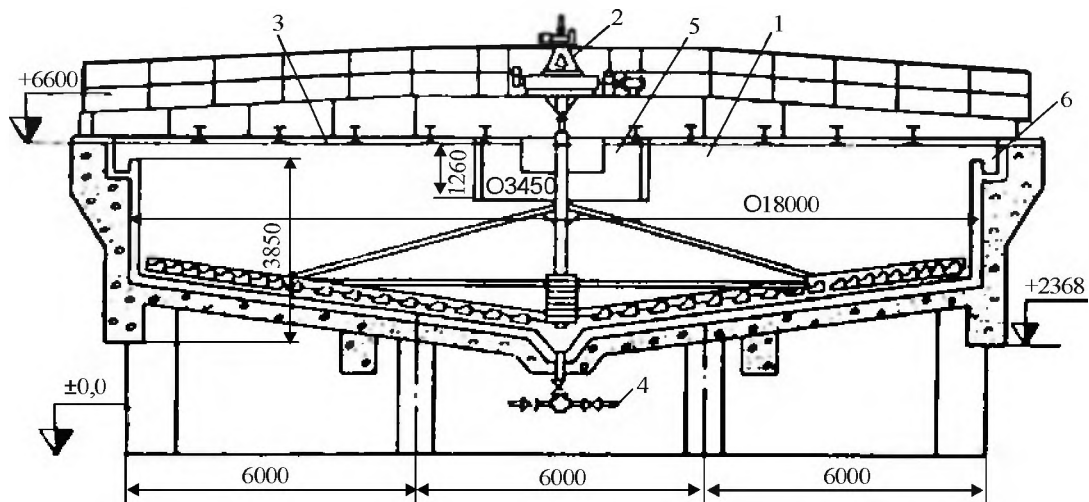
Рисунок 2.31 – Схематичний пристрій реактора киплячого шару

У реакторі пониження кислотності розчину по висоті відповідає підвищенню дисперсності твердого. Протитечія і класифікація матеріалу по дисперсності відповідно до кислотності розчину (крупніші і упорні фракції потрапляють у зону розчинів підвищеної кислотності) забезпечують високу питому продуктивність агрегату. При кислому вилуговуванні вона в 18 разів перевищує питому продуктивність агітатора рівного об'єму. Промисловий реактор КС має висоту 6,5 м і максимальний діаметр у верхній частині 2,5 м.

Для розділення твердої і рідкої частин пульпи використовують різну апаратуру залежно від співвідношення Ж:Т у пульпі і необхідного ступеню розділення. Пульпи при вилуговуванні цинкових огарків дуже рідкі (Ж:Т>10:1). Для грубого розділення таких пульп

використовують згущувачі. Гідність згущувача - проста конструкція і економічність в експлуатації. Недолік - великі займані площі. Ємкість згущувачів складає близько 90 % від сумарної ємкості апаратури переділу вилуговування.

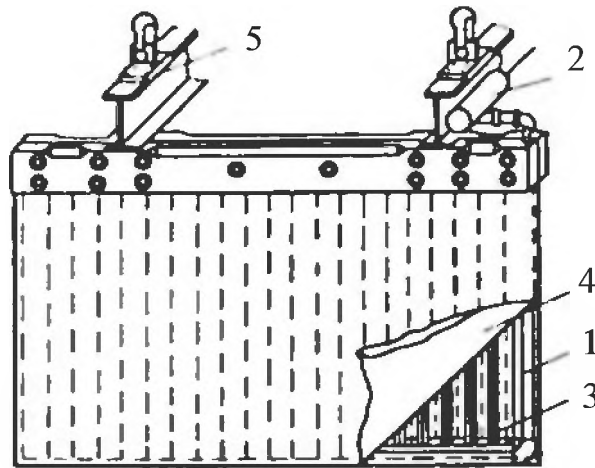
Згущувач - це циліндровий апарат з конічним дном (рис. 2.32), його діаметр (9...19 м) істотно більше висоти (3...5 м). По центру згущувача розташовано вал з приводом, а на валу укріплена хрестовина з гребками, що призначена для запобігання застою пульпи у донній частині згущувача. Вал поволі обертається - 1 оборот за 3...5 хвилин.. Згущена пульпа вивантажується через центральний випускний отвір у дні. Освітлений розчин зливається у кільцевий жолоб, розташований у верхній кромці згущувача, і випускається через зливний поріг.



1 – залізобетонний корпус з гідроізоляцією і кислототривкою керамічною футеровкою; 2 – привід з хрестовиною для гребків; 3 – кришка; 4 – отвір зливу згущеної пульпи; 5 – завантажувальний ящик для початкової пульпи; 6 – кільцевий жолоб для верхнього зливу освітленого розчину

Рисунок 2.32 – Схема згущувача

Нижній злив згущувача (пульпа) містить багато рідини Ж:Т=(2...3):1. Для фільтрації такої пульпи доцільно застосовувати рамні вакуумні фільтри, в яких велика і компактно розміщена фільтруюча поверхня забезпечує високу продуктивність, а принцип дії і конструкція дозволяють фільтрувати пульпи не дуже густої консистенції. Принцип пристрою фільтрів цього типу полягає у наборі порожнистих фільтруючих елементів - рам (рис. 2.33).



1 – мідна Ш-подібна труба з отворами для відсмоктування розчину з внутрішньої порожнини у рамі; 2 – вакуумний патрубок; 3 – дерев'яні планки; 4 – фільтрувальна тканина; 5 – балки для кріплення до поперечини рами

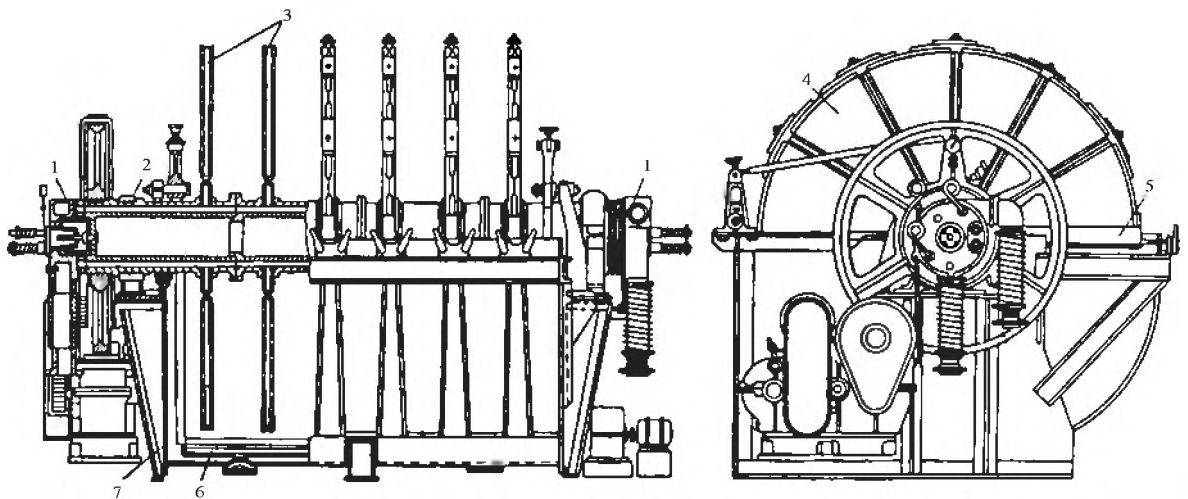
Рисунок 2.33 – Рамний вакуум-фільтр

Набір рам складається з 20...30 штук і називається "корзиною". Кожна рама має розмір 2×3 м і складається з Ш-подібної трубки діаметром 25 мм, в якій є отвори, обернені всередину порожнини. Порожнина заповнена дерев'яними планками, між якими є зазори. Трубка і планки утворюють каркас рами, на яку натягують фільтрувальну тканину і кріплять вгорі дерев'яну поперечину. Рами занурені у пульпу, а їх порожнини підтримують під розрідженням. Осад накопичується на зовнішній стороні фільтруючої поверхні, а розчин відсисається у внутрішню порожнину.

Відсмоктування фільтрату з внутрішньої порожнини рами здійснюють через Ш-подібну трубку за допомогою вакуумного насосу. Після накопичення осаду певної товщини "корзину" витягують з пульпи і під розрідженням продовжують відсмоктування вологи з осаду для його осушення. Після цього стислим повітрям, підведеним до порожнин рами, отдувають осад у бункер, де його репульпують промивною водою і отримують вторинну чисту пульпу з Ж:Т=(1,5...2,0):1. Цю пульпу остаточно фільтрують на дискових фільтрах.

Дисковий фільтр (рис. 2.34) складається з декількох фільтруючих дисків, що обертаються на загальному порожнистому валу і занурених нижньою частиною у корито спеціальної форми. Кожен диск зібрано з 8...10 дерев'яних ізольованих секторів. На диски на-

тягнута фільтрувальна тканина. Паралельні сектори усіх дисків сполучені між собою подовжніми жолобами на загальному валу. Жолоби сполучені з розподільною головкою, до якої підведені труби вакуумної системи і стислого повітря. Під час роботи дискового фільтру вал з дисками обертається. У пульпу, що знаходиться в кориті, по черзі занурюються сектори дисків і на них відкладається шар осаду, а через фільтруючу тканину відсисається фільтрат. Коли сектори виходять з пульпи, відсмоктування продовжується, і осад підсушується. Коли в результаті обертання дисків сектори переходять у положення, передуюче черговому зануренню у пульпу, вони перемикаються на стисле повітря, що здуває шар кеку з фільтруючої поверхні.



1 – розподільна головка; 2 – порожнистий вал; 3 – диски; 4 – сектор; 5 – ніж для зняття кеку; 6 – мішалка, що коливається; 7 – корито фільтру

Рисунок 2.34 – Схема дискового вакуум-фільтру

Остаточне очищення фільтр-тканини від осаду здійснюють за допомогою спеціальних ножів. Далі цикл повторюється: перемикання секторів на відсмоктування, занурення у пульпу і так далі. Рамні фільтри працюють у періодичному режимі, а дискові - у безперервному. Вакуумні фільтри обмежують перепад тиску на фільтруючій перегородці десятками кПа, що обумовлює низьку продуктивність фільтрів по рідині. Проте з цим можна змиритися при фільтрації густих пульп, де рідини порівняно мало. Зате вакуум-фільтри дозволяють простіше організувати знімання осадів з фільтруючої поверхні, що важливе для густих пульп.

2.5.1.6 Схеми вилуговування огарку з неповним розчиненням цинку

Варіантами цього типу вилуговування є: одно- або двохстадійне, періодичне або безперервне. Температура пульпи (зазвичай 45...60 °С) встановлюється мимоволі за рахунок тепла реакцій розчинення окисленого цинку. При одностадійному вилуговуванні проводиться тільки нейтральне вилуговування. Одна стадія двохстадійного - нейтральне вилуговування, а друга стадія - кисле (рис. 2.35).

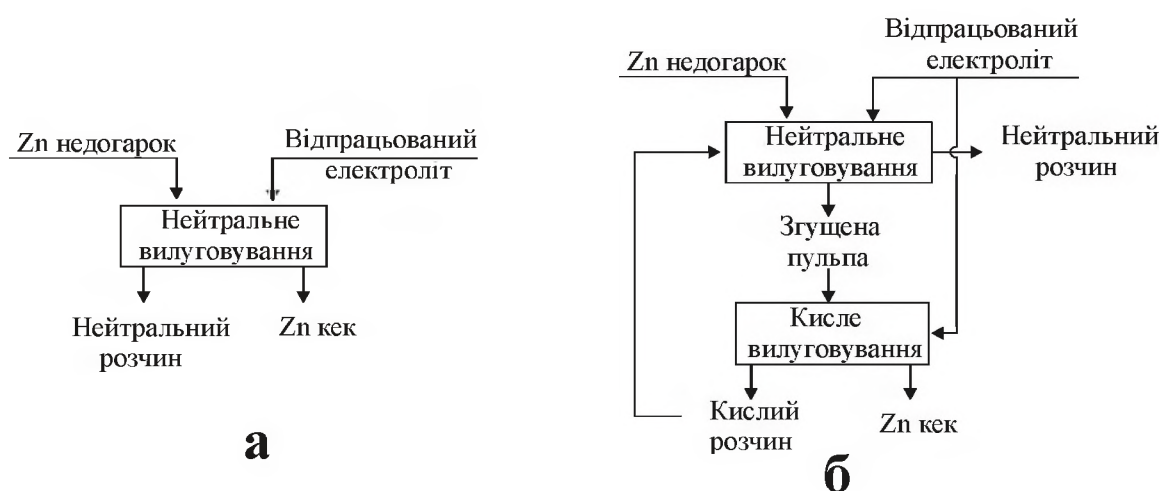


Рисунок 2.35 – Одностадійна (а) і двохстадійна (б) технологічні схеми вилуговування огарку з неповним розчиненням цинку

Нейтральний процес проводять так, щоб розчин у кінці вилуговування мав $pH=4,8...5,4$. Це забезпечує розчинність великої частини легкорозчинних у H_2SO_4 форм цинку: ZnO , $ZnSO_4$, $ZnO \cdot 2ZnSO_4$. При цьому здійснюється тонке гідролітичне очищення розчинів від $Fe(III)$ до залишкової концентрації $5...20 \text{ г/дм}^3$ з попутним очищенням від SiO_4^{4-} і домішок As , Sb , Al , In , Cu та ін.

Таким чином, на нейтральне вилуговування подають огарок з лишком проти кислоти (відпрацьований електроліт). Призначення цього надлишку полягає не тільки у досягненні низьких залишкових концентрацій гідролітичних домішок. Другою перевагою є отримання пульп, що добре розділяються відстоєм і фільтрацією - чим більше надлишок огарку, тим краще по цих властивостях пульпа. Залежно від вмісту розчинних домішок у огарку і від числа стадій вилуговування кислотний режим нейтрального вилуговуван-

ня може декілька мінятися. Якщо нейтральне вилуговування - єдина стадія, то для отримання високого витягання цинку у розчин, то у кінці процесу розчин повинен мати рН=4,8...5,1. Якщо за нейтральним вилуговуванням слідує кисле, то кінцевий розчин може мати рН=5,2...5,4. При цьому великий надлишок огарку довилуговується на кислій стадії.

При великому вмісті у огарку силікату цинку проводять "зворотне" нейтральне вилуговування: поступово додають відпрацьований електроліт у нейтральну пульпу, так, щоб рН пульпи не ставав нижче 3. Таке вилуговування є повільним, але при цьому розчинення Zn_2SO_4 відразу супроводжується осадженням SiO_4^{4-} . Завдяки цьому концентрація SiO_4^{4-} у розчині низька і осад кремнієвої кислоти не ускладнює розділення пульпи. При кислому вилуговуванні H_2SO_4 подають з невеликим надлишком проти необхідної кількості для розчинення легкорозчинних форм цинку, які залишилися у кеку від нейтрального вилуговування. Процес проводять так, щоб розчин мав кінцевий рН=1...2. Цей надлишок кислоти повинен підвищити загальне витягування цинку у розчин при обмеженому розчиненні заліза, кремнезему і інших домішок. Що обумовлює вибір одно- або двохстадійного, безперервного або періодичного режиму процесу?

Двохстадійне вилуговування забезпечує більше витягування цинку в розчин (85...90 %), чим одностадійне (75...80 %), але вимагає більше апаратури і сировини з меншим вмістом розчинних домішок. Вихід цинкового кеку змінюється з 30 до 45 % від кількості огарку. Це залежить, головним чином, від вмісту заліза, свинцю, кремнезему у концентраті і у меншій мірі - від умов випалу і вилуговування. Як одно-, так і двохстадійне вилуговування можна вести у періодичному і у безперервному режимі. Безперервний режим при двохстадійному вилуговуванні, а періодичний - при одностадійному забезпечують вище витягування цинку у розчин і мають менше обмеження по вилуговуванню огарків різного складу. Зіставлення безперервного і періодичного режимів вилуговування приводить до висновку, що періодичний режим дозволяє краще пристосовувати умови вилуговування кожної порції огарку для отримання

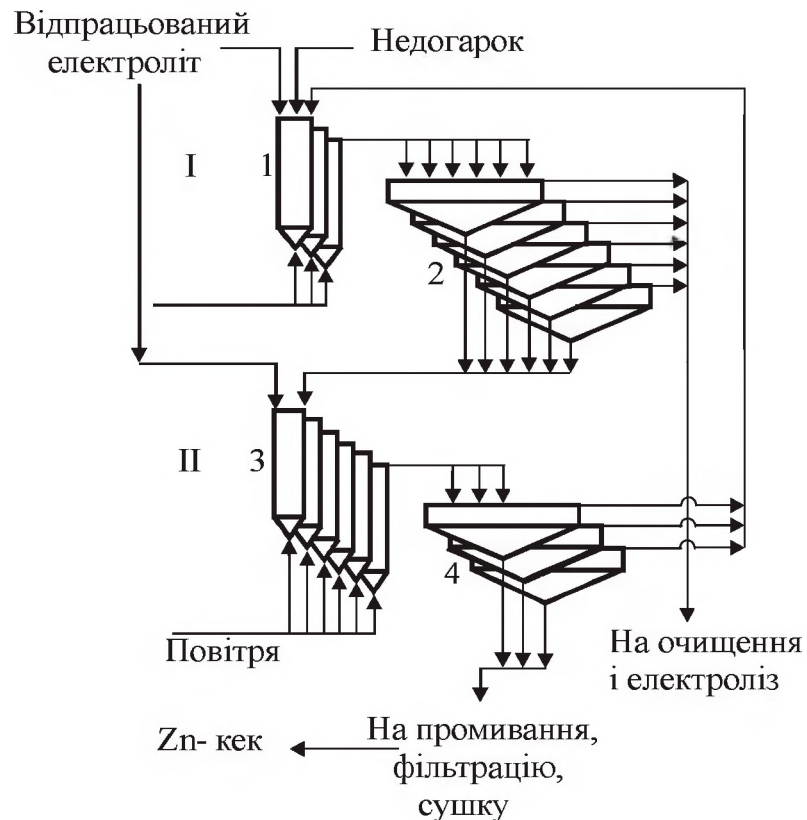
мання необхідних показників процесу, легко зупиняти і запускати процес, досягти заданого ступеня витягання цинку в розчин за менший час. Але періодичний режим характеризується більшою трудомісткістю переділу вилуговування, затримками пульп при передачі від періодичного вилуговування на безперервне розділення пульп.

Отже, періодичний режим вилуговування в порівнянні з безперервним дозволяє оперативніше управляти процесом, знижує кількість проміжних продуктів у незавершеному виробництві. Окрім того, він доцільніше при мінливості сировини і добового завантаження. Безперервний режим менш трудомісткий, має перевагу при стабільному складі сировини. Хоча швидкість вилуговування у періодичному режимі вища, ніж в безперервному, питома продуктивність бакової апаратури при періодичному вилуговуванні не завжди вище. Причина цього у здійсненні тривалих перекачувань пульп і використання проміжних ємкостей для поєднання періодичного вилуговування з безперервним розділенням пульп. Безперервний режим підлягає повній автоматизації управління процесом.

2.5.1.6.1 Двохстадійне вилуговування

Якщо огарок не містить значних кількостей силікату цинку і інших шкідливих домішок проводять двохстадійне вилуговування (рис. 2.36), яке забезпечує підвищене витягування цинку у розчин У цьому випадку немає потреби в оперативній зміні режимів вилуговування, тому безперервне вилуговування має перевагу.

Для безперервного вилуговування огарок можна подавати сухим або у вигляді пульпи. На нейтральну стадію вилуговування прямотечійно подають весь огарок і велику частину відпрацьованого електроліту. Вилуговування проводять в послідовно встановлених пачуках (або в механічних агітаторах). Пульпа нейтрального вилуговування має $pH=5,2\dots 5,4$; $Ж:Т=(10\dots 16):1$. Ця пульпа йде у нейтральний згущувач. Верхнім зливом нейтрального згущувача (ВЗНЗ) є освітлений розчин, що містить зазвичай твердого $0,8\dots 2,0$ г/дм³. Нижній злив нейтрального згущувача (НЗНЗ) є згущеною пульпою. Її подають на кисле вилуговування разом з рештою відпрацьованого електроліту.



I - нейтральне вилуговування; II - кисле вилуговування; 1 -нейтральні пачуки; 2 - нейтральні згущувачі; 3 - кислі пачуки; 4 - кислі згущувачі.

Рисунок 2.36 – Апаратурно-технологічна схема двохстадійного вилуговування цинкового огарку з неповним розчиненням цинку

Кисле вилуговування також ведуть у послідовно сполучених агітаторах. Кислу пульпу направляють у згущувач. Верхній злив кислого згущувача (ВЗКЗ), в якому $\text{pH}=1\dots 2$, повертають на нейтральну стадію вилуговування, а нижній злив (НЗКЗ) – на двохстадійну фільтрацію з промивкою цинкового кеку. Відмитий цинковий кек має вологість 35...40 %. Після сушки він прямує на вельцювання або у свинцеве виробництво. Розподіл відпрацьованого електроліту між нейтральною і кислою стадіями зазвичай складає 65...70 % на нейтральну і останнє – на кислу (вибір визначається характером сировини і температурним режимом вилуговування). Питома продуктивність нейтральних згущувачів складає 3...5 м³ з 1 м² площі згущування в добу, а кислих згущувачів (для них вимоги за вмістом твердого у ВЗКЗ менш строгі) - до 7 м³/м² на добу. Питома продуктивність на одиницю фільтруючої поверхні для рамних фільтрів 0,3...1,0 т/м на добу, а для дискових фільтрів 0,8...2,0 т/м² на добу. Двохстадійна схема більш поширена, ніж одностадійна.

При нейтральному вилуговуванні, окрім розчинення легкорозчинних форм цинку, відбуваються складні процеси гідролітичного очищення розчину і формування осаду. За даними, що отримані А.П. Снурніковим з співробітниками, нейтральну стадію вилуговування за часом можна розділити на наступні періоди:

- розчинення цинку з огарку і нейтралізація розчину;
- осадження SiO_2 , заліза, миш'яку, сурми і частково міді;
- придбання осадом короточасної здібності швидкого відстою;
- подальший підйом рН з гідролітичним осадженням Zn^{2+} у формі $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ і сумісне осадження з ним частини Cu^{2+} .

На кислій стадії відбуваються наступні корисні процеси:

- завершується розчинення легкорозчинних форм цинку;
- розчиняються невеликі кількості Fe(II) і Fe(III), які необхідні для гідролітичного очищення розчину на нейтральній стадії і які при цьому видаляються з технологічного циклу;
- лише частково розчиняється SiO_2 , обложений на нейтральній стадії, що дозволяє виводити SiO_4^{4-} з технологічного циклу з цинковим кеком.

2.5.1.6.2 Одностадійне вилуговування

Якщо огарок містить значні кількості розчинних шкідливих домішок (головним чином SiO_2), то щоб уникнути ускладнень в розділенні пульп і в очищенні розчинів проводять одностадійне вилуговування, при якому все підпорядковано створенню найбільш сприятливих умов для утворення пульпи, що добре розділяється, не дивлячись на погану в цьому відношенні сировину і малий надлишок нейтралізуючого огарку (надлишок огарку знижує витягування цинку в розчин). При нестабільному складі сировини мінімальний надлишок огарку і хороше розділення пульпи досягаються при ретельному і обережному підборі співвідношень кількостей огарку і відпрацьованого електроліту. Це можливо у періодичному режимі вилуговування. Для такого вилуговування придатний холодний сухий огарок (це дозволить дозований задавати його на вилуговування), а щоб огарок повніше використовувався як нейтралізатор (зниження його надлишку), він повинен бути дрібним і однорідним за крупністю. Отже, огарок треба ретельно подрібнювати і класифікувати сухими методами, відокремлюючи фракцію $-0,15$ мм.

Періодичне вилуговування можна проводити в одному агітаторові у дві стадії. Перша - швидка і має метою розчинення цинку,

друга - повільна і має на меті гідролітичне очищення розчину і підготовку пульпи до розділення. На першій стадії огарок і відпрацьований електроліт змішують з розрахунку, щоб отримати кінцеву кислотність розчину в пульпі $C_{H_2SO_4} = 2...3$ г/дм³. Це роблять при безперервному перемішуванні, не припиняючи яке, переходять до другої стадії. На другій стадії поволі додають огарок в пульпу, контролюючи склад розчину по домішках і швидкості відстоювання. Оскільки при одностадійному вилуговуванні надлишок огарку менший, ніж при нейтральному вилуговуванні для двохстадійного процесу, то кінцева пульпа має рН=4,8...5,1. Готову нейтральну пульпу розділяють послідовно в згущувачах, на рамних і дискових фільтрах так само, як при двохстадійному вилуговуванні.

Якщо огарок несприятливий для повного розчинення легкорозчинних форм цинку, але стабільний за складом, то одностадійне вилуговування краще вести в безперервному режимі. Апаратурно таке вилуговування оформляється серією механічних агітаторів для нейтрального вилуговування з подальшою тріадою розділового устаткування (згущувачі, рамні і дискові фільтри). При одностадійному безперервному процесі (на відміну від двохстадійного) потрібно менше розчину на рівну кількість огарку, оскільки немає рециркуляції розчину між нейтральною і кислою стадіями у вигляді рідкої частини НЗНС. Якщо огарок містить значні кількості силікатного цинку, то його піддають зворотному нейтральному вилуговуванню. Цей тип вилуговування може бути періодичним або безперервним. При одностадійному вилуговуванні отримання прийнятних для розділення пульп досягають підвищенням температури в пульпі за рахунок внутрішніх ресурсів (розподіл тепла розчинення на менший об'єм розчину, чим при двохстадійному процесі, відмова від пневматичного перемішування, теплоізоляція устаткування), а при потребі - спеціальним нагрівом гострою або глухою парою. Вилуговування холодного огарку виключає використання фізичного тепла гарячого огарку, але його в 2,5 разу менше, ніж тепла від кислотного розчинення ZnO. Важливим чинником формування пульпи, що добре розділяється, є створюваний при одностадійному вилуговуванні режим змінення кислотності пульпи.

2.5.1.7 Схеми вилуговування огарку з повним розчиненням цинку

Вилуговування огарку з повним розчиненням цинку вимагає послідовного розчинення спочатку легкорозчинних форм цинку, а потім - важкорозчинних форм, що містяться у цинковому кеку. Залежно від числа стадій витягування цинку при вилуговуванні досягає 92...99 %.

Розчинення цинку з цинкового кеку буде тим повніше, чим більше ступінь попереднього розчинення легкорозчинних форм і чим вище залишкова кислотність і температура розчину на завершальній стадії розчинення важкорозчинних форм. Основна важкорозчинна форма цинку у огарку $ZnFe_2O_4$ представлена фракціями з різною реакційною здібністю до розчинення. Крупні або щільні фракції важче розчиняються, а дрібні і пористі - легше. Тому якщо перевага віддається повноті розчинення, а не простоті технології, то цинковий кек раціонально вилуговувати у дві стадії. Тверда і рідка частини пульпи повинні бути у протитечії: розчин з найбільшою $C_{H_2SO_4}$ подають на вилуговування більш важкорозчинних форм, а отриманий після цього розчин направляють на вилуговування менш важкорозчинних фракцій ферітного цинку.

Зазвичай якщо вилуговування цинкового кеку проводять гарячим відпрацьованим електролітом, то роблять це в одну стадію і співвідношення Ж:Т вибирають таким, щоб залишкова кислотність $C_{H_2SO_4} = 30...100$ г/дм³. Таке вилуговування називають гарячим кислим або високотемпературним. Якщо вилуговування цинкового кеку проводять у дві стадії, то на стадію, кінцеву по осадку, дають відпрацьований електроліт, підкріплений сірчаною кислотою до концентрацій $C_{H_2SO_4} > 200$ г/дм³ і з розрахунку на таке Ж:Т, щоб залишкова кислотність $C_{H_2SO_4} = 120...200$ г/дм³. Таке вилуговування називають гарячим висококислим. Кек цієї стадії є кінцевим - свинцевим, а розчин направляють на гаряче кисле вилуговування. Гарячому висококислому вилуговуванню піддають проміжний кек після гарячого кислого вилуговування. Вилуговування цинкового кеку гарячими розчинами проводять при температурі, близькій до температури кипіння - 90...95 °С при атмосферному тиску.

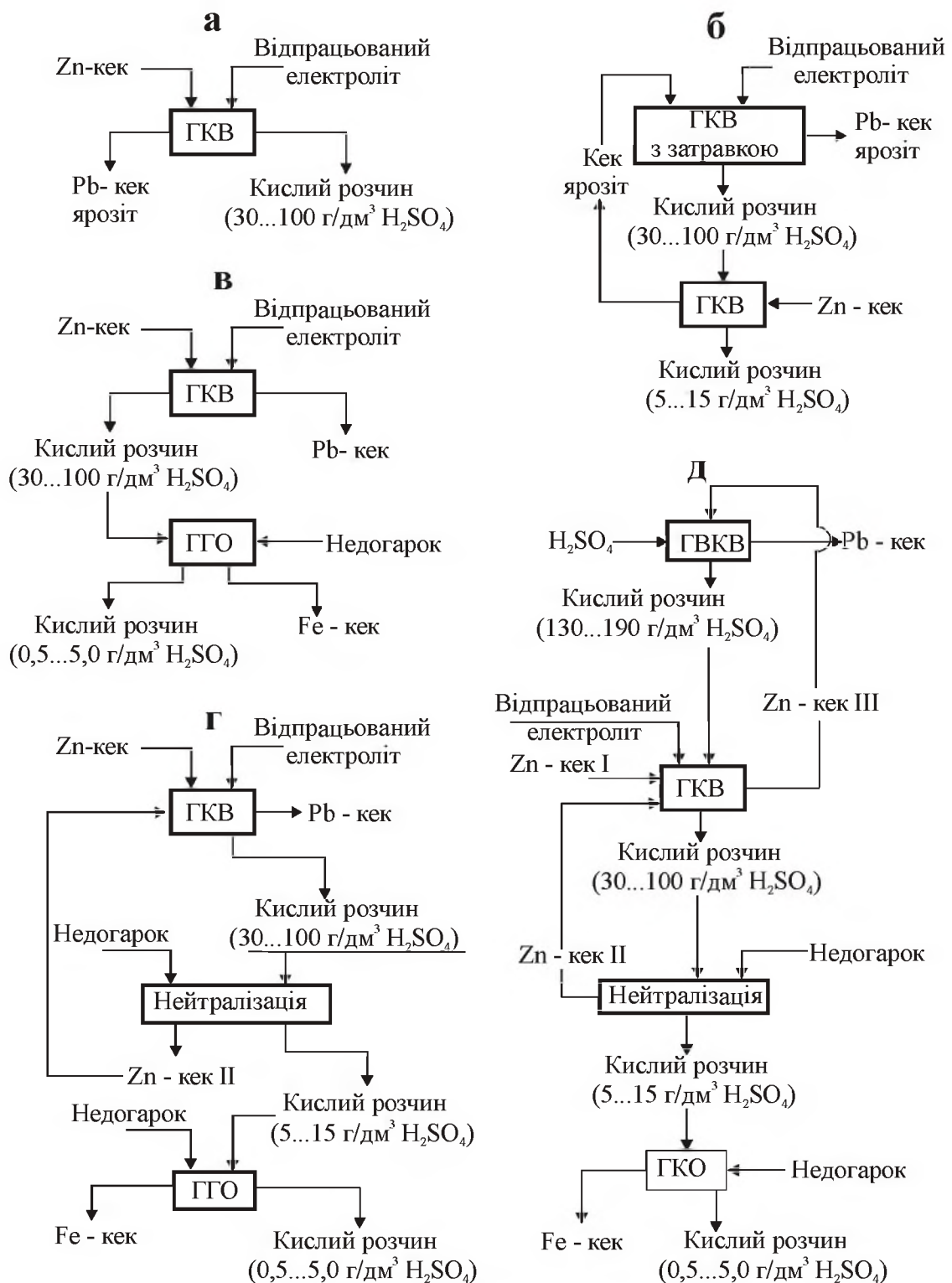
Розчин після гарячого кислого вилуговування містить від 12 до 25 г/дм³ заліза залежно від початкової і кінцевої кислотності розчину при вилуговуванні цинкового кеку. Такий розчин вимагає грубого гідролітичного очищення від заліза. Без цього високозалізистий розчин не можна нейтралізувати до рН=4,8...5,4 (необхідної для тонкого очищення) з-за утворення залізистого гелю.

Значний вміст Fe³⁺ в результаті гідролізу викликає вивільнення великої кількості H₂SO₄ (до 40 г/дм³), яку треба нейтралізувати, щоб гідролітичне осадження Fe(III) не сповільнилося. Єдиний доступний у виробничих умовах нейтралізатор – цинковий огарок. Проте залишок його потрапляє у відвальний залізистий кек, а з ним цинк і інші цінні компоненти. Отже, прискорення грубого гідролітичного очищення нейтралізацією розчину веде до втрат цинку. Щоб ці втрати не збільшувати, розчин після гарячого кислого вилуговування піддають заздалегідь нейтралізації огарком з відділенням залишку огарку-нейтралізатора, а після цього розчин піддають грубому гідролітичному очищенню.

Після відділення залізистого кеку розчин направляють на вилуговування огарку з розчиненням тільки легкорозчинних форм цинку в одну або дві стадії.

На рис. 2.37 наведені типові варіанти такого вилуговування. На технологічних схемах відображені лише стадії, які пов'язані з розчиненням важкорозчинних форм цинку і грубим гідролітичним очищенням розчину

Простим є варіант а, який засновано на здатності Fe(III) осідати у присутності одновалентних іонів R⁺ у вигляді ярозіту з вельми кислих гарячих розчинів, які сприятливі для важкорозчинних форм цинку. Оскільки кислотність сприятлива для гарячого кислого вилуговування і несприятлива для грубого гідролітичного очищення, то вибирають оптимальну область C_{H₂SO₄}, у якій швидкості вилуговування і очищення близькі. У варіанті а вилуговування ведуть з найбільш низькими C_{H₂SO₄} і швидкостями розчинення цинку. Для інтенсифікації гідролітичного очищення частину ярозітового кеку як затравку повертають у процес вилуговування, що дозволяє підвищити кінцеву C_{H₂SO₄} і прискорити вилуговування.



ГКВ - гаряче кисле вилуговування; ГВКВ - гаряче висококіисле вилуговування; ГГО - грубе гідролітичне очищення

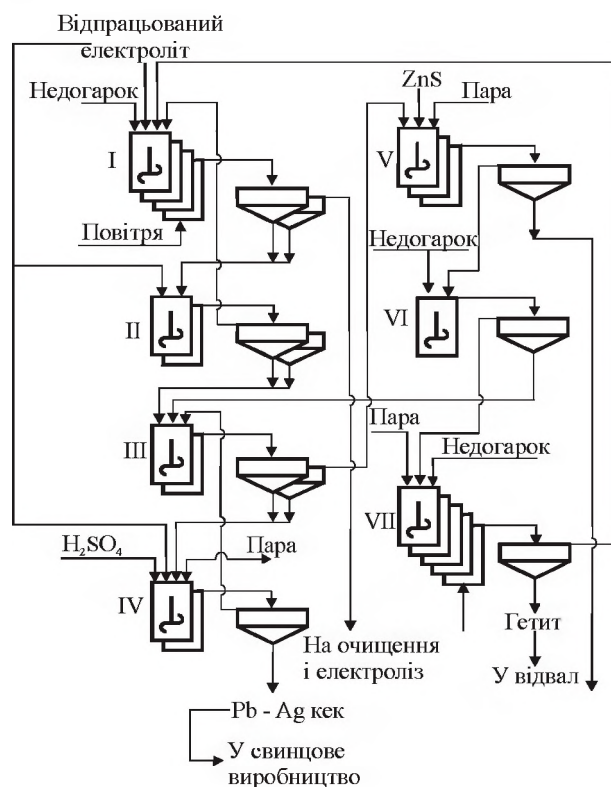
Рисунок 2.37 – Варіанти схем гарячого кислого вилуговування цинкових кеків

Цей варіант суміщеного одностадійного вилуговування і очищення найменш продуктивний і дає низьке витягування цинку з сировини - 92...93 %. Відвальний ярозітовий залістий кек містить

8...9 % Zn і 30 % Pb, Ag, Au від вмісту їх в концентраті. Варіант б поєднує протivotечійне двохстадійне вилуговування і очищення. На першій стадії вилуговування цинковий кек вилуговують менш кислим розчином від другої стадії, а на другій стадії вилуговування додають ярозітову заправку в кисліший розчин. Таким чином, на першій стадії розчиняються дрібніші фракції фериту цинку і досить швидко осідає ярозіт завдяки низьким $C_{H_2SO_4}$, а на другій стадії розчиняються наполегливіші до розчинення фракції фериту, а ярозітне гідролітичне очищення прискорюється затравкою. Роз'єднування вилуговування і очищення дозволяє сильно інтенсифікувати очищення завдяки можливості підтримувати достатньо низьку $C_{H_2SO_4}$ добавкою недогарку-нейтралізатора. Простий варіант роз'єднування гарячого кислого вилуговування і грубого очищення схематично представлено на рис. 2.37, в.

Прикладом промислового здійснення варіанту в може служити практика заводу Бюдл (Голландія). На вилуговування подають цинковий кек, що отримано при нейтральному вилуговуванні, і відпрацьований електроліт (95 °С, 195 г/дм³ H₂SO₄). Вилуговування ведуть в агітаторах 4 години; кінцева кислотність 30...40 г/дм³, загальне витягування цинку з огарку у розчин 95 %. З розчину від вилуговування осаджують ярозіт, нейтралізуючи гідролізну кислоту огарком. Подальшої інтенсифікації гарячого кислого вилуговування досягають, якщо між вилуговуванням і очищенням включають проміжну операцію нейтралізації огарком кислого розчину після вилуговування з відділенням залишку нейтралізатора. Цей варіант (рис. 2.37, г) застосовують на ряді зарубіжних заводів. На Ленінгорському цинковому заводі запропоновано спосіб проміжної нейтралізації огарком розчину від гарячого кислого вилуговування при знижених температурах (50...60 °С) з відділенням залишку-нейтралізатора, потім нагрівом до $t > 90$ °С і проведенням ярозітного гідролітичного очищення. Такий спосіб проміжної нейтралізації дозволяє виключити використання огарка-нейтралізатора при гідролітичному очищенні і виключити втрати цинку ярозітним кеком. Проте "нейтралізаційний ресурс", що створюється низькотемпературною проміжною нейтралізацією, невеликий і при підвищених

$C_{Fe^{3+}}$ не виключає накопичення гідролісної кислоти і уповільнення осадження ярозіту. Ще більшої інтенсифікації вилуговування цинкового кеку досягають, якщо здійснюють вилуговування у двохстадійному протитечійному варіанті (рис. 2.37, д). По цьому варіанту передбачають на стадії гарячого висококіслового вилуговування використовувати підкріпленій кислотою відпрацьований електроліт ($C_{H_2SO_4}$ до 300 г/дм^3) і доводити розчин до кінцевої кислотності $120 \dots 200 \text{ г/дм}^3$, а розчин від висококіслового вилуговування подавати на стадію кислого вилуговування для первинного вилуговування цинкового кеку. Варіант д застосовують на заводі в Оверпельте (Бельгія). На цьому заводі технологія повної гідрометалургійної переробки огарку є найбільш багатостадійною і дає найвищі показники з використання сировини. Схема цієї технології показана на рис. 2.38. Загальна продуктивність заводу 100 т цинку на рік.



I – нейтральне вилуговування; II – кисле вилуговування; III – гаряче кисле вилуговування; IV – гаряче висококіисле вилуговування; V – відновлення Fe(III) до Fe(II) в розчині; VI – нейтралізація розчину; VII – грубе гідролітичне очищення розчину (гетитове).

Рисунок 2.38 – Апаратурно-технологічна схема вилуговування недогарку і гідролітичного очищення розчину з повним розчиненням цинку на цинковому заводі в Оверпельте за переділами:

На заводі випалюють гранульований концентрат. Отримані гранули діаметром ~ 3 мм подрібнюють. Середній склад огарку, %: 60...63 Zn; 9...12 Fe; 1...2 Pb; 0,5...1,5 Cu; 0,25 Cd; 0,5 S. Вилуговують холодний огарок після подрібнення до 75 % фракції $-0,075$ мм. Вилуговування складається з чотирьох стадій - по дві при вилуговуванні легкорозчинних і важкорозчинних форм цинку

На першій стадії (нейтральне вилуговування) початковими матеріалами є огарок, відпрацьований електроліт ($170 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $50 \text{ г/дм}^3 \text{ Zn}$), розчин після гідролітичного очищення з $\text{pH}=3,0\text{...}3,5$; кінцевий $\text{pH}=5,2$; витягування цинку в розчин 75 %. Вилуговування протягом 2 годин проводять в чотирьох агітаторах ємкістю 80 м^3 кожен з попередньою репульпацією огарку в агітаторові ємкістю 40 м^3 . Розділення пульпи ведуть у двох згущувачах діаметром 18 м.

Друга стадія – кисле вилуговування. Початковими матеріалами є нижній злив згущувачів першої стадії і відпрацьований електроліт; кінцевий $\text{pH}=2,7$. На цій стадії витягують в розчин 10 % (відн.) Zn. Вилуговування протягом 2 годин проводять в двох агітаторах загальною ємкістю 120 м^3 ; розділення пульпи - в двох згущувачах діаметром 18 м.

Третя стадія – гаряче кисле вилуговування. Початковими матеріалами є розчин від четвертої стадії, нижні сливи згущувачів другої стадії і стадії проміжної нейтралізації; $t = 90^\circ\text{C}$, кінцева кислотність $50 \text{ г H}_2\text{SO}_4/\text{дм}^3$; витягування цинку в розчин 10 % (відн.). Вилуговування протягом 4 годин проводять в двох агітаторах ємкістю по 125 м^3 ; розділення пульпи в двох згущувачах діаметром 14 м.

Четверта стадія – гаряче висококисле вилуговування. Початковими матеріалами є нижній злив згущувачів третьої стадії і відпрацьований електроліт, підкріплений сірчаною кислотою; $t=90^\circ\text{C}$, кінцева кислотність $120 \text{ г H}_2\text{SO}_4/\text{дм}^3$; витягання цинку в розчин 4 % (відн.). Вилуговують в двох агітаторах ємкістю по 125 м^3 ; розділення пульпи ведуть в одному згущувачі діаметром 14 м. Нижній злив двократно фільтрують і промивають.

Вихід свинцевого кеку складає 13,7 % (відн.) від маси огарку. Нагрів розчинів на гарячому кислому і гарячому висококислому вилуговуваннях проводять парою, апаратура на другій – четвертою

стадіях вилуговування корозійностійка. Загальне витягання цинку в розчин досягає 99 % (відн.). Як видно з прикладу заводу в Оверпельте, в результаті гарячого кислого вилуговування можна досягти високого витягування цинку в розчин. Залежно від складу концентрату, умов його випалу і способу вилуговування огарку вихід свинцевого кеку складає 10...18 % від маси огарка. У цьому кекові міститься %: 12...20 Pb; 3...5 Fe; 2...5 Zn; 30...40 SiO₂. У свинцевий кек переходить майже весь свинець, благородні метали і біля 70 % SiO₂ від їх вмісту у огарку.

Як наголошувалося вище, гаряче кисле вилуговування неодмінно вимагає грубого гідролітичного очищення. Якщо такі вилуговування і очищення суміщені (варіанти а і б, рис. 2.37), то очищення обов'язково ярозітне, але якщо ці процеси роз'єднані, то очищення може бути будь-яким з трьох: ярозітне, гетитне або гематитне. Звані відповідно ярозіт-, гетит- або гематит- процеси.

Умови осадження заліза при грубому гідролітичному очищенні у формі ярозіту, гетиту або гематиту різні.

Ярозіт осідає з кислих розчинів при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5 \dots 50 \text{ г/дм}^3$. Чим менше $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, вище температура і $C_{\text{Fe(III)}}$, тим більше швидкість осадження ярозіту (цьому сприяють також ярозітові затравки). Ярозіт – колектор ряду домішок: As(V), Sb(III, V), In, Tl (I, III), F. Сам ярозіт містить до 2,5 % ізоморфного цинку, а ярозітовий кек – до 4 % і більш за рахунок залишку від недогарку-нейтралізатора. Захоплення ярозітом індію перешкоджає застосуванню ярозіт-процесу у випадку індійвмістної сировини. У практиці облягають частіше NH₄-ярозит, оскільки це дає ряд переваг в порівнянні з осадженням ярозіту, що містить інші R⁺. В результаті ярозіт- процесу залишкова концентрація $C_{\text{Fe}} = 1 \dots 3 \text{ г/дм}^3$.

Гетит не є первинним продуктом осадження Fe³⁺, а утворюється з аморфного 2Fe₂O₃·SO₃·nH₂O. Для цього переходу сприятливі температури від 70 до 100 °С, низька $C_{\text{Fe}} (\leq 1 \text{ г / дм}^3)$ і помірний рН розчину (від 2,0 до 3,5). Необхідний рН підтримують добавками недогарку-нейтралізатора, а необхідну $C_{\text{Fe}^{3+}}$ - попереднім відновленням Fe(III) до Fe(II) і при вказаному рН окисляють Fe(II) барбо-

туємим повітрям. Залишкова C_{Fe} при гетитному гідролітичному очищенні $0,2 \text{ г/дм}^3$. Гетит-процес не прискорюється затравками і обмежено прискорюється із зростанням рН і t . Гетит – хороший колектор миш'яку, сурми, фтору, і у меншій мірі хлору. Він містить до $4...7\%$ SO_4^{2-} відповідно до рН= $3,5...2,0$. За катіонними домішками суттєве захоплення цинку і міді (більше, ніж у ярозіт-процесі).

Для осадження гематиту необхідні автоклавні умови: температура $180...200 \text{ }^\circ\text{C}$ і, залежно від C_{Zn} і t , кислотність не вище $66...112 \text{ г/дм}^3$, але не нижче $2 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. По захопленню домішок гематит в середньому аналогічний гетиту, але відрізняється від нього меншим захопленням цинку. Гематит-процес проводять з розчину, у якому залізо заздалегідь відновлюють до Fe(II), а останній окисляють киснем у автоклавних умовах. Залишкова концентрація заліза при гематит-процесі складає $3,0...3,5 \text{ г/дм}^3$.

Поширеність використання варіантів грубого гідролітичного очищення убуває у ряду: ярозіт-, гетит-, гематит-процес.

Вихід залізистого кеку стосовно концентрату з 8% Fe складає (% від маси недогарку): при ярозітном очищенні $30,2$; при гетитному $18,2$; при гематитному $16,4$.

По рівню втрат цинку із залізистими кеками кращим є ярозіт-процес, а гіршим - гетит-процес.

По апаратурному оснащенню найбільш складний гематит-процес, ярозіт-процес вимагає декілька менше бакової апаратури, чим гетит-процес. Для вилуговування важкорозчинних форм цинку і грубого гідролітичного очищення застосовують тільки механічні агітатори, що обігріваються, і згущувачі. Використовується апаратура закритого виконання з тепло-ізольованими зовні стінками, а внутрішні поверхні футеровані кислотостійкими матеріалами. Мішалки у агітаторах і гребки у згущувачах, змійовики для обігріву пульп глухою парою виконані з високостійких до корозії легованих сталей. Все це робить апаратуру для гарячого кислого вилуговування більш дорогою, ніж вживана для нейтрального і кислого вилуговування. Тому особливо актуальна інтенсифікація гарячого кислого вилуговування і грубого гідролітичного очищення, що дозволяє скоротити число апаратів.

2.5.1.8 Вилуговування цинкових возгонів

Возгони (сублімати) відрізняються від огарків підвищеним вмістом таких цінних компонентів як Pb, Cd, In, а також шкідливих домішок Cl, F, As, Sb, відновників. Неорганічні відновники - сульфіди, сульфіти, вуглець - потрапляють у возгони в результаті виносу пилу з возгонних печей. Органічні відновники, головним чином це піридин, виділяються з вуглецевих - коксу, вугілля.

У вельц-оксиді, що отримано від переробки цинкових кеків, міститься, %: 55...57 Zn; 13...15 Pb; 0,8...1,0 Cd; 0,2...0,3 Cu; 1,7...2,5 Fe; 0,20...0,25 As; 0,20...0,03 Sb; 0,17...0,22 Cl; 0,03...0,05 F; 0,9...1,1 SiO₂. У продуктах фьюмінгування шлаків - шлаковозгонах міститься, %: 56...59 Zn; 14...16 Pb; 0,05...0,10 Cd; 0,4...0,5 Cu; 0,2...0,4 Fe; 1,0...1,2 As; 0,3...0,4 Sb; 0,6...0,7 Cl; 0,12...0,15 F; 0,3...0,4 SiO₂. Возгони з шлаку відрізняються від возгонів з кеків меншим вмістом кадмію, але значно великим вмістом хлору, фтору, миш'яку, сурми. На деяких заводах для попереднього видалення шкідливих домішок возгони до вилуговування піддають прожаренню в окислювальних умовах або водно-содовій промивці.

Возгони вилуговують окремо від недогарків, щоб, користуючись підвищеним вмістом в них деяких цінних компонентів і шкідливих домішок, повніше витягувати перші і повніше видалити другі. Проте після очищення розчину від вилуговування возгонів в нім залишаються шкідливі домішки в значних кількостях у порівнянні з розчином рудного циклу. Тому доцільно розбавляти забруднені розчини від вилуговування перегонів чистішими розчинами рудного циклу і таким чином знижувати концентрацію шкідливих домішок. З цієї причини гідрометалургійну переробку возгонів кооперують з процесом для недогарку. Практика вилуговування возгонів характеризується різноманітністю схем і режимів. Як і при вилуговуванні огарку, для возгонів застосовують нейтральне, кисле і гаряче кисле вилуговування. На рис. 2.39-2.41 показані різні технологічні схеми, що вживаються при вилуговуванні возгонів.

Великий вміст відновників у возгонах приводить до утворення значних кількостей Fe²⁺ в розчині, що дозволяє при його окисленні і гідролітичному осадженні попутно очистити розчин від миш'яку і

сурми. Якщо в розчині недостатньо заліза для очищення розчину від цих домішок, то його спеціально вводять. Якщо окислення Fe^{2+} проводять у нейтральному розчині, то окислювачем служить повітря, яке барботують через розчин, а якщо у кислому розчині, то MnO_2 .

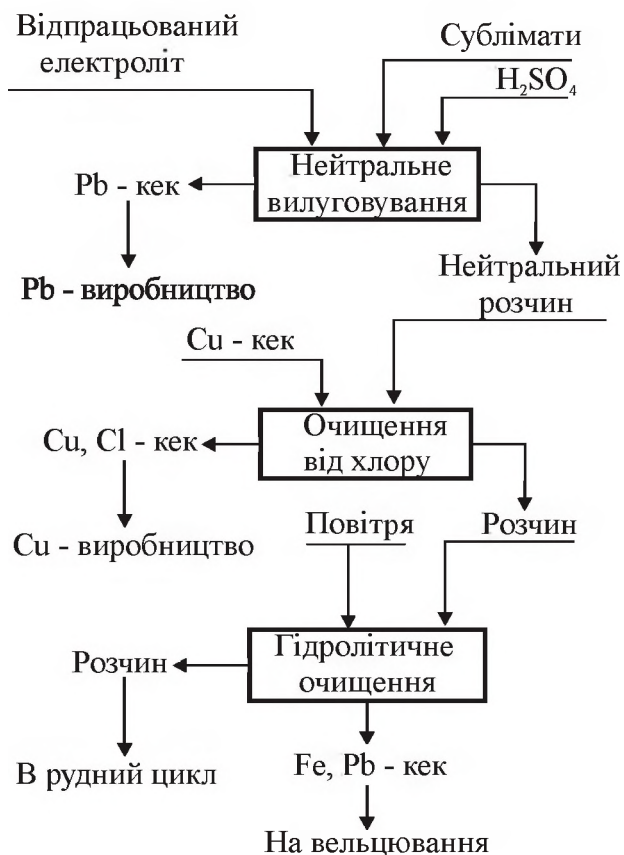


Рисунок 2.39 – Технологічна схема одностадійного нейтрального вилуговування возгонів

Неодмінною операцією є очищення розчину від хлору. Для цього використовують осадження хлору у вигляді $AgCl$ з регенерацією розчинного срібла, або осадження хлору у вигляді $CuCl$ без регенерації розчинної міді. Джерелом розчинної міді служить мідний кек кадмієвого виробництва із значним вмістом сурми і миш'яку. Це викликає розчинення сурми і миш'яку при мідно-хлорному очищенні, і тому після такого очищення необхідне гідролітичне очищення розчину. Нейтральне вилуговування возгонів призначене для розчинення більшої частини ZnO (до 70...85 %) з одночасним тонким гідролітичним очищенням розчину від заліза, індію, миш'яку, сурми. Нейтральне вилуговування проводять у режимі прямого або зворотного процесу, безперервно або періодично.

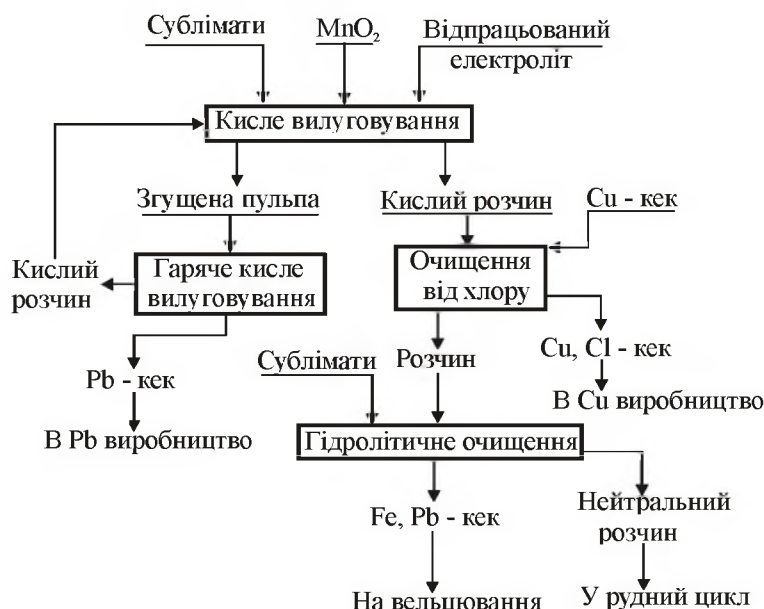


Рисунок 2.40 – Технологічна схема двохстадійного кислого вилуговування возгонів

Якщо це вилуговування одностадійне (див. рис. 2.39), то воно проводиться періодично у два етапи: спочатку розчиняють ZnO і доводять розчин до $C_{H_2SO_4} = 3 \dots 10$ г/дм³, а потім додають возгони для нейтралізації розчину до $pH = 4,8 \dots 5,2$.

Для гідролітичного очищення розчину на першому етапі додають MnO_2 , щоб окислити $Fe(II)$ до $Fe(III)$. Якщо за нейтральним вилуговуванням слідує кисле (рис. 2.41) або немає нейтрального вилуговування (див. рис. 2.40), то окислення $Fe(II)$ ведуть повітрям при завершальному гідролітичному очищенні розчину, який рафінований від хлору. Кисле вилуговування перегонів призначене для розчинення не тільки всього ZnO або залишку після нейтрального вилуговування. Також його використовують для розчину $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$, що утворився при нейтральному вилуговуванні, $ZnSO_4$ і великої частини ZnS і $ZnFe_2O_4$ та інших корисних компонентів (Cd , In , інші рідкісні метали). Використовують відпрацьований електроліт, що підкріплений добавкою H_2SO_4 у кількості, яка компенсує скріплення SO_4^{2-} і $PbSO_4$, якщо за тим не слідує гаряче кисле вилуговування. Кінцева кислотність розчину $15 \dots 35$ г/дм³. Пульпу підігрівають глухою парою до $70 \dots 90$ °C. При кислому вилуговуванні важкорозчинні форми цинку розчиняються з возгонів в набагато більшому ступені, чим з недогарку. Це пояснюється тим,

що у перегонах важкорозчинні форми знаходяться в пилоподібних фракціях, тобто більш дисперсні, і більше міститься сульфідної сірки, яка сприяє розчиненню феритного цинку.

Мета гарячого кислого вилуговування возгонів – практично повністю розчинити важкорозчинні форми цинку, а також кадмій і рідкісні метали. Це вилуговування проводять відпрацьованим електролітом, підкріпленим H_2SO_4 до концентрації $C_{H_2SO_4} = 170...180$ г/дм³, при кінцевій кислотності 20...100 г/дм³. Чим вище кінцева кислотність, тим гірше розділяється пульпа відстоєм і фільтрацією. Пульпу підігривають глухою парою до 90...95 °С. Всі типи вилуговування возгонів проводять в механічних агітаторах за тих же причин, що при вилуговуванні недогарку. Кисле вилуговування возгонів забезпечує витягування в розчин 85...90 % Zn, а при гарячому кислому вилуговуванні 94...95 % Zn, 90...92 % Cd і 70...80 % In. Для підвищення витягування цинку і зменшення небажаного попадання цинку у свинцеве виробництво в свинцевому кеці повинно міститися не менше 30...40 % Pb, не більше 6 % Zn і 0,1...0,3 % Cd.

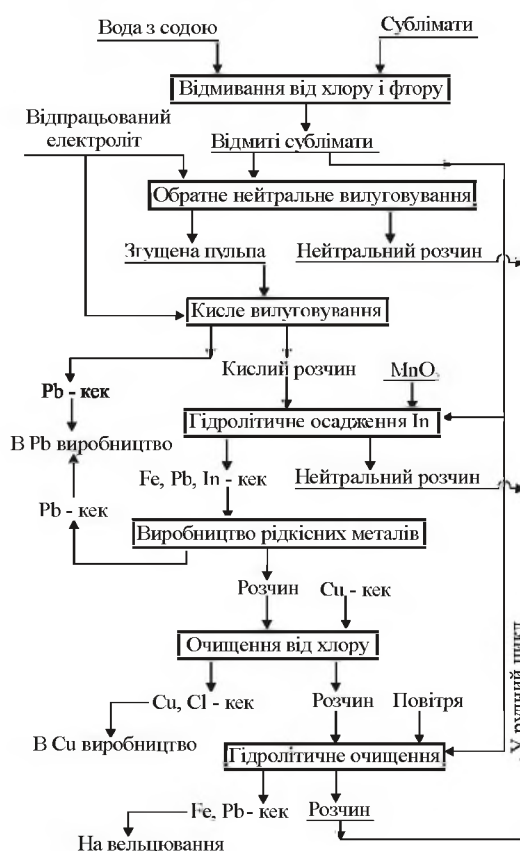


Рисунок 2.41 – Технологічна схема вилуговування возгонів з високим вмістом шкідливих домішок

Вихід свинцевого кеку складає 45...50 % від маси возгонів при витягуванні у розчин з возгонів 90...92 % Zn. При цьому Pb-кек вміщує, %: 30...33 Pb; 4,5...6,5 Fe; 13...15 Zn; 0,35...0,40 Cd; 2,5...3,5 SiO₂. Після гарячого кислого вилуговування в свинцевому кеку міститься, %: 42...44 Pb; 5...7 Zn; 0,14...0,16 Cd. Після промивки цього кеку вміст свинцю в нім підвищується до 45...47 %.

2.5.2 Очищення цинкових розчинів від домішок

Для нормального проведення електролізу цинку видалення домішок з розчинів диктується вимогами, які треба задовольняти. Такі домішки, як кадмій, індій, талій у цинкових розчинах є цінною продукцією. Для виводу з розчинів домішок міді, кадмію, нікелю, кобальту, індію, хлору передбачено спеціальні операції. Гідролітичне очищення розчинів від Fe³⁺, при якому спільно осаджуються As, Sb та інші домішки починається ще при вилуговуванні.

Мідь, кадмій, нікель, кобальт видаляють способом цементації на цинковому пилу з нейтрального цинкового розчину після тонкого гідролітичного очищення. Раніше очищення розчину від Co²⁺, який найважче осідає цементацією на цинку проводили після цементаційного очищення від міді і кадмію шляхом хімічного осадження за допомогою ксантагенату калію або α -нітросо- β -нафтолу у вигляді важких розчинних з'єднань. Проте на даний час ці методи втратили своє значення.

Витягання індію в товарний метал здійснюють рідинною екстракцією з розчину, який отримують при кислому або гарячому кислому вилуговуванні возгонів (див. 2.5.1.8). З цього ж розчину видаляють хлор у формі важких розчинних хлоридів Cu₂Cl₂, AgCl.

Домішки As, Sb, Mn і ряд мікродомішок віддаляються з розчинів мимоволі попутно з протіканням інших процесів.

Миш'як, сурму, алюміній, мідь, індій, германій, галій видаляються при грубій і тонкій гідролітичних очищеннях розчину від Fe³⁺ на переділі вилуговування завдяки спільному осадженню цих домішок з осадами гідролізованого заліза: ярозіту, гетиту, аморфного основного сульфату (див. 2.5.1.7). Марганець Mn²⁺ видаляють при електролізі ZnSO₄, де він окислюється на аноді і випадає в анодний шлам у формі MnO₂. При очищенні цементацією від міді, ка-

дмію, нікелю, кобальту попутно віддаляються талій, сурма, олово та ін. Ряд домішок виводиться з розчинів завдяки виведенню самих цинкових розчинів. Розчини виводяться з технологічного циклу організовано (у вигляді вологи цинкових, свинцевих, залізистих кеків, на випаровування для отримання цинкового купоросу) і неорганізовано (випадкові протоки, виплески, невраховані втрати).

2.5.2.1 Гідролітичне очищення

Вивченню очищення цинкових розчинів від домішок гідролітичним методом присвячені роботи В.Г. Агєєнкова, Б.В. Громова, Л.С. Гецькіна, Е.В. Маргуліса, А.С. Ярославцева і др.

Відомо, що гідролітичне осадження індивідуальних домішок з цинкового розчину відбувається при різних рН, а рН гідролітичного осадження кожної домішки залежить від ряду чинників (див. 2.5.1.3). На рис. 2.42 представлені залежності $\text{pH}_{\text{поч}} = f(C_{\text{Me}^{z+}})$ для індивідуальних розчинів, з якого видно послідовність наростання рН для різних катіонів Me^{z+} в результаті збільшення L_a важко розчинних продуктів гідролізу, що утворюються ними. В умовах концентрованих розчинів ZnSO_4 гідролітичне осадження Me^{z+} відбувається у формі основних сульфатів, а не гідроксидів. При вивченні індивідуального гідролітичного осадження домішок встановлена аналогія складів важко розчинних з'єднань Fe^{3+} , In^{3+} , Al^{3+} : $\text{R}^+ \text{Me}_3^{3+} (\text{OH})_6 (\text{SO}_4)_2$ і $2\text{Me}_2\text{O}_3 \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ці метали розрізняються лише по рН початку осадження в цих формах вказаних Me^{3+} . За інших рівних умов $\text{pH}_{\text{поч}}$ наростає у ряді Fe^{3+} , In^{3+} , Al^{3+} .

Індивідуальне гідролітичне осадження Cu^{2+} , Zn^{2+} і Cd^{2+} відбувається у формі важких розчинних гідроксосульфатів $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{Me}(\text{OH})_2$, де n може змінюватися у вузьких межах залежно від концентрації C_{SO_4} в розчині і температури. Зокрема, для міді $n=2\dots 3$, для цинку і кадмію $n=3\dots 4$. При підвищених концентраціях кадмію ($C_{\text{Cd}} > 1,5\dots 3,5$ г/дм³ при зростанні температури від 20 до 70 °С) осідає $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$. Індивідуальне гідролітичне осадження Co^{2+} і Ni^{2+} , мабуть, відбувається в вигляді $\text{Me}(\text{OH})_2$, хоча осади можуть містити невелику кількість SO_4^{2-} , що відповідає брутто-формулі $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{Me}(\text{OH})_2$, де $n=8\dots 9$.

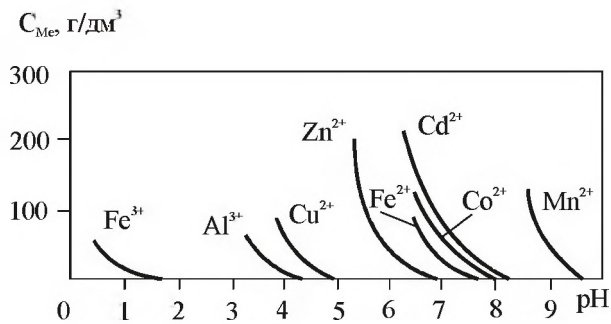


Рисунок 2.42 – Вплив концентрації катіонів у розчині при $t_{\text{кімн}}$ на $\text{pH}_{\text{поч}}$ гідролітичного осадження катіонів з індивідуальних сульфатних розчинів (за даними Б.В. Громова)

На практиці домішки в цинковому розчині присутні спільно, і це змінює залежність ступеня осадження кожної домішки α_{Me_i} при зміні pH і t в порівнянні з подібною залежністю для індивідуальної домішки. Виявлено, що при сумісній присутності в розчині домішки взаємно впливають на характер їх осадження. Ступінь осадження домішок α_{Me_i} при зростанні pH визначається не стільки величинами $\text{pH}_{\text{поч}}$ для кожної індивідуальної домішки, а їх співвідношенням і закономірностями сумісного осадження домішок. Провідну роль у сумісному осадженні мікродомішок (As, Sb, Al, Cu, In, Ga, Ge і ін.) грає осадження макрокомпоненту, роль якого при грубому гідролітичному очищенні виконує Fe^{3+} , а при тонкому гідролітичному очищенні Zn^{2+} і Fe^{3+} . Zn^{2+} осідає у формі $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$. Гідролітичне осадження Fe^{3+} і Zn^{2+} описане у розділах 2.5.1.2 і 2.5.1.3.

Ступінь сумісного осадження мікродомішок залежить від співвідношення концентрацій макро- і мікродомішок (чим вище концентрація макродомішки, тим більше вона захоплює мікродомішки). Для осадження макро- й мікродомішок сприятлива близькість добутоків активностей утворюваних або важкорозчинних з'єднань, а також схожість їх кристалічних структур. Аніонні мікродомішки (AsO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , SbO_3^{2-} , SbO_4^{3-}) спільно осаджуються з макродомішкою $\text{Fe}(\text{III})$ в результаті утворення важкорозчинних арсенітів, арсенатів, стибнітів і стибнатів $\text{Fe}(\text{III})$, причому меншою розчинністю володіють з'єднання $\text{As}(\text{V})$ і $\text{Sb}(\text{V})$. Спільне осадження компонентів у важкорозчинних формах може відбуватися гомофазно, тобто у одну фазу (спільні кристалізація, полімеризація, адсорбція), або гетерофазно, тобто кожний компонент - у власну фазу. Перехід спі-

льного осадження мікродомішки з макродомішкою від гомофазного до гетерофазного відбувається при наростанні концентрації мікродомішки. Імовірно, в умовах гідролітичного очищення цинкових розчинів мікродомішки осаджуються із з'єднаннями Fe(III) в основному гомофазно. Макродомішка володіє певною ємністю за гомофазно осаджуваній мікродомішкою і може її захоплювати в таких умовах, в яких ця мікродомішка індивідуально не осаджуються.

По відношенню до миш'яку і сурми існування питомих ємностей у макродомішки Fe(III) підтверджується експериментальними даними. Для практично повного осадження SbO_4^{3-} у цинкових розчинах необхідно, щоб співвідношення $\text{Fe}^{3+}:\text{Sb}^{5+}=10:1$, а для SbO_3^{2-} та ж мета досягається при $\text{Fe}^{3+}:\text{Sb}^{3+}=20:1$. Миш'як краще соосаджується з Fe(III), чим сурма, і для повного осадження досить мати в розчині $\text{Fe}^{3+}:\text{As}^{3+}=10:1$ і $\text{Fe}^{3+}:\text{As}^{5+}=5:1$. Ці дані відносяться до умов осадження Fe^{3+} у формі аморфного основного сульфату $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При підвищеному вмісті миш'яку і сурми у розчині, яке є характерним для вилуговування возгонів, доводиться іноді спеціально вводити у розчин Fe^{3+} для забезпечення необхідного ступеня гідролітичного очищення розчину від цих домішок.

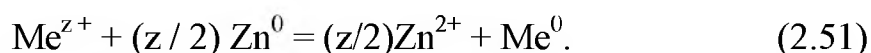
Гідролітичне очищення входить до числа операцій вилуговування, яке описане у розділах 2.5.1.6 та 2.5.1.7 і виконується у тій же апаратурі.

2.5.2.2 Цементация

Очищення цинкових розчинів від домішок методом цементации вивчалось в роботах Д.М. Чижикова, В.Г. Агеєнкова, В.Л. Кліменко, А.А. Саліна, А.В. Помосова, О.А. Хана, Е.В. Маргуліса та ін.

Нейтральний цинковий розчин (рН=4,8...5,4), який отримано в результаті завершення переділу вилуговування, піддається цементацийному очищенню від міді, кадмію, нікелю, кобальту, сурми, талію(I) і деяких неконтрольованих мікродомішок. У початковому розчині вміст домішок складає, мг/дм³: Cu 300...1800; Cd 250...700; Fe^{2+} 8...30; $\text{Fe}_{\text{заг}}$ 15...50; Co 3...16; Ni 2...6; As 0,1...0,3; Sb 0,1...2,0; твердої суспензії 800...2000. Тверда суспензія є фракцією твердої частини нейтральної пульпи, що не осіла у згущувачі. Від-

значимо, що при повному витягуванні цинку в розчин із застосуванням гарячого кислого вилуговування (див. 2.5.1.7) у нейтральному розчині в 1,8...2,0 рази підвищується вміст міді, кобальту, нікелю у порівнянні з варіантом неповного вилуговування цинку і пірометалургійної переробки цинкового кеку. Осадження цементациєю домішкових Me^{z+} з розчину здійснюється дією металевого цинку. Цей процес засновано на тому, що цинк не забруднює цинковий розчин і більш електронегативний, ніж домішки, що осаджуються. Тому він служить відновником домішкових катіонів:



Термодинамічно відносні електронегативності елементів характеризують електродними потенціалами елементів. Рушійною силою осадження цементациї Me^{z+} на Zn^0 є різниця їх електродних потенціалів:

$$\Delta E_{Me,Zn} = E_{Me} - E_{Zn} = \left[(E_0)_{Me} - (E_0)_{Zn} \right] + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{Me^{z+}}^{1/z}}{a_{Zn^{2+}}^{1/2}} \right), \quad (2.52)$$

де E_{Me} і E_{Zn} – електродні потенціали металу і цинку;

$(E_0)_{Me}$ і $(E_0)_{Zn}$ – електродні потенціали у стандартних умовах, В;

T – термодинамічна температура, К;

R – газова постійна [$R = 8,31$ Дж/(моль·К)];

F – число Фарадея ($F \approx 96500$ Кл);

$a_{Me^{z+}}$ і $a_{Zn^{2+}}$ – термодинамічні активності у розчині Me^{z+} і Zn^{2+} , г-іон/дм³.

Якщо електровалентність металу рівна двом, то рівняння (2.52) прийме наступний вигляд:

$$\Delta E_{Me,Zn} = \Delta(E_0)_{Me,Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right). \quad (2.53)$$

Стандартні електродні потенціали залежать від температури і при 25 °С для елементів, що більш електропозитивні, ніж цинк, в кислих розчинах рівні, В: -0,763 Zn; -0,53 Ga(III); -0,403Cd; -0,440 Fe(II); -0,336 Tl(I); -0,330 In(III); -0,277 Co(II); -0,250 Ni(II); -0,136 Sn(II); -0,13 Ge(IV); 0,000 Ge (II); +0,446 Sb (SbO_3^{2-}); +0,520 Cu(I); +0,337 Cu(II).

У дужках вказані початкові електровалентності катіонів і стан аніонів. Початковий і кінцевий склади цинкових розчинів на операції очищення цементациєю не відповідають стандартним умовам ($a_{Me^{i-}}=1$ г-іон/дм³), отже, цим складам відповідають $\Delta E_{Me, Zn}$, які не рівні $\Delta(E_0)_{Me, Zn}$. Проте, обчислені значення $\Delta E_{Me, Zn}$ для реальних складів розчину дають ряд $\Delta E_{Me, Zn}$, який співпадає з рядом $\Delta(E_0)_{Me, Zn}$. Рівновага реакцій типу (2.51) визначається з рівняння

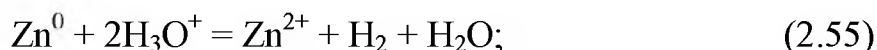
$$\ln K_a = \frac{F \cdot \Delta(E_0)_{Me, Zn}}{RT}, \quad (2.54)$$

$$\text{де } K_a = \frac{a_{Zn^{2+}}^{Z/2}}{a_{Me^{Z+}}}.$$

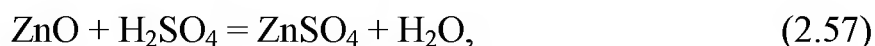
Розрахунки по рівнянню (2.54) для 25 °С дають дуже низькі рівноважні відношення ($a_{Me^{Z+}}/a_{Zn^{2+}}$) для домішок, що осаджуються на цинку: $1,0 \cdot 10^{-33}$ для міді; $3,2 \cdot 10^{-13}$ для кадмію; $5,0 \cdot 10^{-19}$ для нікелю; $1,3 \cdot 10^{-17}$ для кобальту. Це свідчить про термодинамічну можливість глибокого осадження цементациєю домішок. Проте, фактично ступінь осадження домішок набагато нижчий, ніж по термодинамічних оцінках, а в деяких випадках не співпадає з ним (наприклад, для Fe^{2+} рівноважне відношення $a_{Fe^{2+}}/a_{Zn^{2+}}=8,0 \cdot 10^{-12}$, а фактично Fe^{2+} не осаджується на цинку). Ці розбіжності обумовлені причинами кінетичної природи, які зводяться до трьох типів:

- швидкості цементациї Me^Z на цинку співпадають з іншими реакціями, що конкурують і заважають, за участю як цинку, так і металів, що утворилися;
- значні явища електродної поляризації цинку;
- істотні дифузійні опори осадженню Me^{Z+} на цинку.

До конкуруючих реакцій відносяться реакції взаємодії цинку з іонами H_3O^+ і розчиненим киснем O_2 :



Залежно від $C_{H_2SO_4}$ і C_{ZnSO_4} у цинковому розчині ZnO , що утворюється по реакції (2.56), або розчиняється (кислий розчин) по реакції



або взаємодіє з ZnSO_4 (нейтральний розчин):



Гідроксосульфат цинку, що утворився, відкладається шаром на поверхні цинку і заважає реакції (2.51).

Опір процесам цементацій типу (2.51) створюють поляризаційні явища на цинку. Дифузійні опори процесам цементацій створюють тверді продукти реакції типу (2.51) і реакцій (2.56) і (2.58), в результаті яких процес переходить у внутрішньо дифузійний режим.

Якщо на поверхні цинку накопичується продукт реакції (2.51) або реакцій (2.56) і (2.58), то швидкість цементації лімітується внутрішньою дифузією $\text{Me}^{\text{Z}+}$ до цинку в бідних розчинах або Zn^{2+} від цинку в багатих по $\text{Me}^{\text{Z}+}$ розчинах. Кінетика подібних процесів описується кінетичними рівняннями типу (2.55).

Відновлювані домішки самі можуть служити катодними ділянками для осадження однойменних і більш електропозитивних різнойменних іонів, якщо вони контактують з цинком. В цьому випадку "розплачуватися" за це анодним розчиненням буде цинк як найбільш електронегативний елемент.

Перераховані типи впливу домішок на кінетику їх цементації дозволяють пояснити причину відхилення реальної поведінки домішок від термодинамічно передбачаємої.

Домішки Ni^{2+} , Co^{2+} і особливо Fe^{2+} мають значну хімічну поляризацію при осадженні на цинку на відміну від Cd^{2+} . Тому Ni^{2+} і Co^{2+} важче цементуються на цинку, чим Cd^{2+} , а Fe^{2+} не цементується. Зцементовані домішки Cu^0 , Co^0 і особливо Ni^0 характеризуються низьким перенапруженням виділення на них водню у порівнянні з цинком і кадмієм. Низьке перенапруження водню на зцементованих домішках викликає енергійне відновлення H_2 на домішкових катодах і анодне окислення цинку. З цементованих домішок кадмій, як найбільш електронегативний, схильний до окислення розчиненим O_2 . Проте кадмій менше окислюється, ніж цинк, а в окисленому стані краще розчиняється, тобто при вищих рН, ніж цинк (рН гід-

ролітичного осадження у Cd^{2+} вище, ніж у Zn^{2+}). Тому в нейтральному цинковому розчині цинк сильніше окислюється, але після цього не розчиняється, а зцементований кадмій гірше окислюється, але розчиняється в окисленому стані. Унаслідок поєднання термодинамічних і кінетичних чинників домішки, що осаджуються на цинку, за швидкістю цементації при $t < 70$ °С утворюють убуючий ряд $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Co}$, а Fe^{2+} не осідає. Але при $t > 80$ °С кадмій осідає гірше за нікель і кобальт. Цей ряд характерний для концентраційних умов цинкового виробництва. Завдання очищення цементацією цинкових розчинів є комплексним і переслідує ряд цілей:

- підвищення ступеня очищення розчину від домішок;
- підвищення вмісту кадмію в цементних осадах, які є сировиною для отримання кадмію;
- скорочення питомої витрати цементатору;
- підвищення продуктивності устаткування на цьому переділі.

Засоби досягнення цих цілей взаємозв'язані і часто, вигравши в одному, програють в іншому. На показники процесу (по перерахованих цілях) впливають температура, рН, кількості і співвідношення домішок, що осаджуються, і твердої суспензії в початковому розчині, тривалість операцій, способи відділення цементних осадів від розчину. Необхідний ступінь очищення цементацією цинкового розчину визначається необхідними показниками подальшого і найдорожчого за експлуатаційними витратами переділу технології – електролізу. Ступінь очищення розчину від домішок впливає на вміст домішок в електролітичному осаді цинку, на к.к.д. використання електроенергії при електролізі і на інші показники. Це визначає першорядне значення ступеня очищення розчину на переділі очищення цементацією. Залежно від вмісту домішок у початковому розчині, від вибраної схеми і режимів цементації вміст домішок після очищення складає, мг/дм³: $\leq 0,1 \dots 0,2$ Cu; $0,2 \dots 3,0$ Cd; $0,1 \dots 2,5$ Co; $0,1 \dots 0,5$ Ni; $\leq 0,1$ Sb. Ступінь очищення підвищується із збільшенням питомої витрати цементатору K_{Zn} . Сприятливо при заданому K_{Zn} підвищення дисперсності цинкового пилу, але до деякої межі: дуже дисперсний пил схильний до укрупнення в результаті коагуляції, що знижує його активність.

Вплив температури на ступінь очищення розчину від домішок різнохарактерно. Підвищення температури до близької до кипіння,

підвищує ступінь очищення від Ni^{2+} і особливо від Co^{2+} при дотриманні певних умов за вмістом інших домішок, але для очищення від Cu^{2+} і Cd^{2+} оптимальна температура рівна 50...60°C. Ступінь осадження кожної домішки (α_{Me}) залежить від співвідношення і концентрації цій і інших домішок. До деяких меж підвищення концентрації Cu^{2+} сприяє підвищенню ступеня осадження Cd^{2+} , обмежене підвищення концентрації Cu^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+} , Te , Hg підвищує ступінь осадження Co^{2+} . Обмежене підвищення концентрацій Si^{2+} і Cd^{2+} збільшує α_{Ni} . Сприятливий взаємний вплив деяких домішок при їх осадженні цементациєю, а також підвищення α_{Me} , при добавках в розчин деяких сторонніх домішок (Te , Hg) пояснюються утворенням інтерметалічних сполук або твердих металевих розчинів при сумісній цементациї домішок, а ці з'єднання мають більшу корозійну стійкість, ніж індивідуальні метали-домішки, і більше перенапруження виділення водню або менше перенапруження виділення домішок, що осаджуються.

Ступінь очищення цементациї нейтрального розчину ($\text{pH}=4,9...5,4$) ефективно зростає лише протягом обмеженого часу контакту цинкового пилу з розчином (20...30 хвилин), а потім окислення цинку і осадженого кадмію починає переважати над осадженням домішок, і показники очищення не поліпшуються, а навіть погіршуються (особливо по кадмію), якщо не додавати свіжий цементатор. Це відбувається тому, що на цементаторі відкладається основний сульфат цинку. Якщо очищення цементациєю ведеться у підкисленому розчині ($\text{pH}=4,4...4,6$), то виключається пасивація цементатору основним сульфатом цинку, і тому тривалий контакт цементатору з розчином (1...5 годин) підвищує ступінь очищення і повноту використання цементатору. Пониження pH не тільки усуває пасивацію цинку твердим продуктом його окислення, але і зменшує саме окислення з-за зниження розчинності O_2 у воді при пониженні pH .

Вміст кадмію в цементному осаді (мідно-кадмієвому кеку) залежить від умов очищення розчину і має значення при подальшій переробці цих кеків у кадмієвому виробництві. Кекі залежно від вмісту в них кадмію діляться на багаті (8...12 % Cd), середні (5...8 % Cd) і бідні (2...5 % Cd). Чим багатше кек за кадмієм, тим повніше

його витягання і простіше переробка кека в кадмієвому виробництві. Головним компонентом, що розбавлює мідно-кадмієвий кек, є цинк. Вміст його у кеку складає 35...50 % і він представлений наступними формами: металом (частина цементатору, що не прореагувала), ферітним цинком (з твердої суспензії) і гідроксосульфатом цинку (продукт окислення цинку і руйнування золю гідролізованого цинку у нейтральному цинковому розчині).

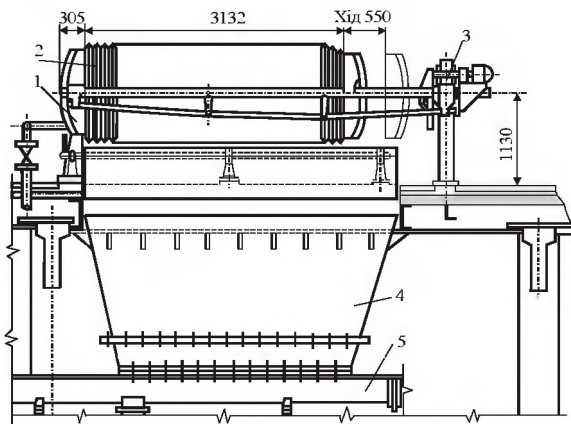
Багаті мідно-кадмієві кекі отримують при селективному мідно-кадмієвому очищенні розчинів, оскільки при такому очищенні не вимагається значних надлишків цинку (достатній двократний проти стехіометрично необхідного на осадження Cu^{2+} , Cd^{2+}). Середні кекі отримують при комплексному очищенні цементациєю слабокислих розчинів ($\text{pH}=3,0\dots4,5$), тому що при такому очищенні необхідний більший K_{Zn} , чим при селективному очищенні, але виключається утворення гідроксосульфату цинку. Бідні кекі отримують в результаті комплексного очищення нейтральних розчинів з $\text{pH}\geq 5,0$. Ці кекі містять до 80 % Zn у формі $\text{ZnSO}_4\cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ в результаті великих надлишків цементатору (чотирьох або п'ятикратна кількість проти стехіометричної суми $\text{Cu}+\text{Cd}$), що витрачається, який в значній мірі окислюється по реакціях (2.56) і (2.58) з утворенням гідроксосульфату. Скорочення питомої витрати цементатору без збитку для глибини очищення можливо за рахунок використання активаторів цинкового пилу (миш'як, сурма і їх сполуки), підвищення дисперсності цинкового пилу, оптимізації вмісту Cu^{2+} в розчині добавками або попереднім видаленням частини Cu^{2+} , підкисленням розчину до $\text{pH}=3,0\dots4,5$, попередньою фільтрацією нейтрального розчину від твердої суспензії, стадіальним здійсненням селективного очищення від різних домішок з оптимізацією процесу на кожній стадії, застосуванням протитечії розчин – цементатор по стадіях.. Після очищення суспензію подають в гідроциклон, з якого дрібну фракцію твердого, що є в основному цементним осадом міді і кадмію. Інтенсифікація цементациї досягається підвищенням питомої витрати цинкового пилу і її дисперсності, застосуванням активаторів Zn^0 , підвищенням температури до оптимальної, інтенсифікацією перемішування розчину, виключенням затримання розчину з цементатором.

Цементацийне очищення розчинів проводять у агітаторах з механічним перемішуванням (пачуки для цього небажані з-за окислення цементатору при перемішуванні повітрям). Зазвичай цю операцію проводять у безперервному режимі і на кожній стадії використовують ряд послідовно сполучених агітаторів. У головний агітатор на кожній стадії задають з певною швидкістю розчин і цементатор, а далі пульпа перетікає з одного агітатора в інший. Це забезпечує необхідний час контакту цементатору з розчином. Після першої стадії очищення пульпу зазвичай розділяють за допомогою згущувача (фільтрація утруднена гелеподібною суспензією, що міститься у верхньому зливні нейтральних згущувачів). На подальших стадіях пульпу розділяють на фільтр-пресах.

Фільтр-прес (рис. 2.43) призначений для фільтрації пульпи з невеликим вмістом твердого ($1...5 \text{ г/дм}^3$). На металевій станині фільтр-пресу встановлені порожнисті рами і суцільні рифлені плити (з чавуну або дерева). Між кожною плитою і рамою затиснута фільтрувальна тканина. Рама з двома плитами служить фільтрувальним осередком. У раму під тиском $0,2...0,3 \text{ МПа}$ нагнітають пульпу. Тверда частина пульпи залишається в порожнині рами, а фільтрат стікає по рифленій поверхні плит у жолоб. Коли осад, що накопичився у рамах, уповільнить фільтрацію аж до зупинки, подачу пульпи припиняють, рами продувають стислим повітрям (для отдува осаду від фільтротканини), ослабляють затиски, що забезпечують герметичність контакту рам з плитами), і розводять плити і рами. Осад (кек) обпадає у бункер і звідти вивантажується шнеком. Фільтротканину промивають, а при потребі замінюють, і знов плити і рами затискають для наступної фільтрації. Затиск може бути ручним або механізованим (з гідравлічним або електричним приводом). Кожен фільтр-прес має фільтруючу поверхню $80...100 \text{ м}^2$ при питомій швидкості фільтрації для мідно-кадмієвого очищення $5...10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{добу})$.

Для заводу з продуктивністю у 100 тис. т цинку на рік добовий об'єм розчинів складає $2500...3000 \text{ м}^3$. Тому фільтр-пресів, що мають низьку продуктивність, треба встановлювати багато. Їх обслуговування трудомістке. Ці недоліки фільтр-пресів спонукають шукати кращі способи розділення пульп з низьким вмістом твердо-

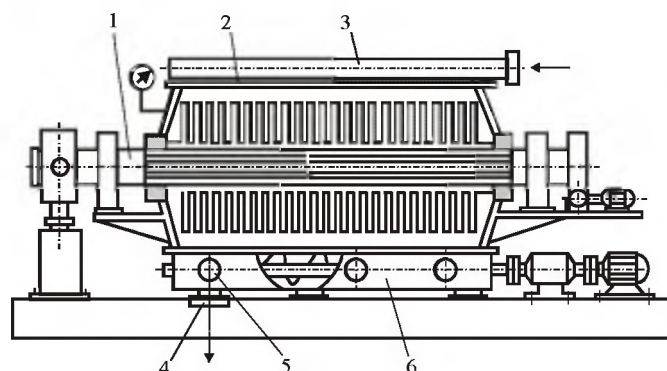
го. Проте знайдені способи по тих або інших причинах не знаходять застосування (фільтри-згущувачі) або застосовуються обмежено (патронні фільтри).



1 – станина; 2 – ряд рам і плит; 3 – механічний затиск з електричним приводом; 4 – бункер для кеку; 5 – розвантажувальний шнек.

Рисунок 2.43 – Фільтрпрес

У Болгарії застосовують для фільтрації пульп мідно-кадмієвих кеків камерні дискові фільтри власної конструкції (рис. 2.44). Вони розраховані на пульпу, що містить до 30 г/дм^3 твердого, яка подається насосом під тиском $0,15 \dots 0,20 \text{ МПа}$. Питома продуктивність фільтрів по розчину $12 \dots 19 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{добу})$. Інтервали між регенераціями поліамидної фільтротканини по мідно-кадмієвому кеку рівні 4 годинам, а по кобальтовому кеку - 8 годин. Ці фільтри не вимагають ручної праці і регенерація фільтруючої поверхні не вимагає роз'єму фільтру. На регенерацію фільтротканини витрачається менше 5 % робочого часу.



1 – вал, що обертається, з дисковими фільтрувальними елементами-секторами; 2 – корпус; 3 – труба з отворами для регенерації фільтруючої поверхні водою; 4 – випускні труби; 5 – штуцери для введення пульпи; 6 – шнек для виведення кеку.

Рисунок 2.44 – Камерний дисковий фільтр

2.5.2.3 Очищення методами хімічного осадження

Вивченню очищення цинкових розчинів від домішок хімічними методами присвячені роботи З.А. Шеки, Б.В. Громова, Г.Н. Шивріна та ін. Методи хімічного осадження домішок у цинковому розчині спеціальними осаджувачами отримали промислове застосування при очищенні розчину від кобальту (зараз застосовують рідко) і від хлору. Для осадження малих кількостей кобальту з розчинів $ZnSO_4$ застосовують два типи осадителів:

- етиловий ксантогенат натрію або калію ($C_2H_5OCS_2K$ предпочтительней, як менш шкідливий для подальшого електролізу);

- α -нітрозоз- β -нафтол $C_{10}H_6NaOH$.

Ксантогенатне очищення від Co^{2+} засноване на утворенні важкорозчинного ксантогенату $Co(III)$. Проте і інші домішки утворюють важкорозчинні ксантогенати, у яких добуток розчинності (L_C) становить:

| Ксантогенат | Cu^{2+} | Cd^{2+} | Zn^{2+} | Fe^{2+} | Fe^{3+} | Co^{2+} | Co^{3+} |
|-------------|----------------------|----------------------|---------------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| L_C | $5,2 \cdot 10^{-20}$ | $2,6 \cdot 10^{-14}$ | $4,9 \cdot 10^{-9}$ | $8 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-21}$ | $5,6 \cdot 10^{-9}$ | $5 \cdot 10^{-14}$ |

Тому для зменшення витрати ксантогенату очищення розчину від Co^{2+} проводять після мідно-кадмієвого очищення цементацією.

Ксантогенатне очищення проводять при $t=40...50$ °C (краще 40 °C) і $pH=5,0...5,5$ (краще 5,5), витрата ксантогенату повинна бути в 30...40 разів більше стехіометричного по відношенню до Co^{2+} у розчині. Розчин ксантогенату вводять у цинковий розчин разом з мідним купоросом, який повинен забезпечити вміст Cu^{2+} в цинковому розчині 20...30 мг/дм³ Cu . Тривалість витримки розчину з перемішуванням 1,5...2,0 години.

Ксантогенатним очищенням досягають залишкової концентрації кобальту в розчині 2,0...2,5 мг/дм³. Ксантогенатний кек містить %: 3...4 Co ; 6...8 Cu ; 20...25 Zn .

Очищення β -нафтолом проводять при 40...50 °C у розчині $ZnSO_4$ що з підкисленням H_2SO_4 (0,3...0,5 г/дм³). В розчин вводять β -нафтол у $NaOH$ і $NaNO_3$. Розчин з доданими реагентами перемі-

шують протягом 2...4 годин. Кобальт осідає у вигляді важкорозчинного α -нітросо- β -нафтолу кобальту $(C_{10}H_6NOO)_2CO$. Після цього розчин нейтралізують вапном до $pH=5,4$ і фільтрують осад, що містить до 2 % Co і значну кількість $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ і $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Цинк з цього кеку можна селективно відмити зворотним вилуговуванням при $pH \geq 3$. Залишкова концентрація Co^{2+} після такого очищення складає 1...2 мг/дм³.

Для очищення від хлору цинкових розчинів використовують як осаджувачі Ag_2SO_4 або $(CuSO_4 + Cu)$, оскільки $AgCl$ і Cu_2Cl_2 – важкорозчинні сполуки.

Початкова концентрація Cl^- у цинкових розчинах може досягати 500...800 мг/дм³ при граничній концентрації 80...150 мг/дм³.

Глибоке очищення від хлору досягають осадженням $AgCl$ до залишкової концентрації 1...2 мг/дм³. Тому достатньому ступеню видалення хлору з технологічного циклу за допомогою цього осаджувача досягають шляхом обробки малої частки розчину (~6 %). Срібло з $AgCl$ регенерують обробкою концентрованою H_2SO_4 . Проте при цьому частина срібла втрачається і загальні втрати складають 60...90 г Ag на 1 кг Cl . З-за таких втрат у практиці СНД цей спосіб не використовують, а застосовують мідно-хлорне очищення.

Мідно-хлорне очищення проводять при $t > 50$ °C, $C_{H_2SO_4} = 3...5$ г/дм³. У розчин задають суміш $(CuSO_4 + \text{цинковий пил})$ або $(CuSO_4 + Cu^0)$ для утворення Cu^+ . На практиці використовують промпродукт кадмієвого виробництва - мідний кек, що містить 40 % окисленої міді і 60 % металеві. Окислена мідь розчиняється в розчині H_2SO_4 , а $CuSO_4$, що утворюється, взаємодіє з міддю. Витрата мідного кеку 10...14 г/дм³. У розчині під час очищення необхідно підтримувати концентрацію Si^{2+} 1,5...2,0 г/дм³. Тривалість операції 5...6 годин. Очищенню піддають весь розчин, що отримується при вилуговуванні цинкових возгонів, знижуючи концентрацію хлору до 100...150 мг/дм³. Для хімічного очищення використовують таку ж апаратуру, як при вилуговуванні і очищенні цементациєю.

2.5.3 Електролітичне відновлення цинку

Основна мета електролізу - відновлення окисненого цинку з розчину його сульфату з отриманням якісного металу при мінімально можливих витратах. Переділ електролізу завершує технологічний ланцюг, оскільки після переплавлення відновленого цинку отримують товарну продукцію. Значення електролізу визначається тим, що це найбільш дорогий переділ у виробництві цинку, витрати на електроліз і переплавлення становлять близько половини загальних технологічних витрат.

Основними показниками електролізу служать:

- питома витрата електроенергії;
- вихід цинку по струму;
- якість катодного цинку.

Ці показники залежать від якості усіх попередніх операцій – випалу, вилуговування і, особливо, очищення розчину від домішок. Високі вимоги до чистоти цинкового електроліту обумовлені тим, що цинк відновлюється важче за багато домішок у розчині і лише умова $C_{Zn} > C_{Me}$ дозволяє уникнути забруднення цинку цими металами. Хімічний склад цинкових розчинів розрізняється для різних підприємств унаслідок відмінностей сировини і технологічних особливостей. Вміст основних компонентів, що мають вплив на показники електролізу, в розчинах складає, мг/дм³: $(1,2...1,8) \cdot 10^5$ Zn; $(2...10) \cdot 10^3$ Mn; 0,05...0,20 As; 0,01...0,15 Sb; 0,1...2,0 Cd; 0,2...50,0 Fe; 0,1...4,0 Co; 20...300 Cl; 20...50 F; 0,01...0,5 Ni; 0,05...0,10 Cu; 0,05...0,10 Ge.

Суть процесу електролізу полягає в тому, що нейтральний електроліт безперервно поступає у ванни, в яких встановлені леговані сріблом свинцеві аноди і алюмінієві катоди. Скрізь ванни пропускають постійний електричний струм. При проходженні струму від аноду до катоду скрізь електроліт на катоді осаджується цинк.

Електроліз ведуть з електроліту, в якому $C_{Zn} \geq 40$ г/дм³ і $C_{H_2SO_4} = 1,5 \Delta C_{Zn}$, де ΔC_{Zn} – різниця між концентраціями цинку в нейтральному розчині і в електроліті. Постійність складу електроліту досягається безперервним заміщенням з певною швидкістю відпрацьованого електроліту нейтральним розчином сульфату цинку. Для підтримка оптимальної температури електроліт охолоджують. Еле-

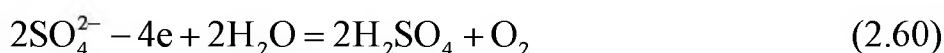
ктроліз зазвичай ведуть при постійній силі струму і напрузі. Тривалість нарощування катодного осаду складає 24...72 години. З такою періодичністю катоди витягують з електролізерів і здирають з них катодний осад, який направляють на плавку для отримання товарного чушкового цинку. Вивченню процесів електролізу цинку присвячені дослідження таких учених, як А.І. Левін, В.С. Стендер, Н.П. Дієв, З.А. Шека, О.А. Хан, Н.І. Фульман та інші.

2.5.3.1 Теоретичні основи електролізу

Електроліз розчину сульфату цинку складається з катодного і анодного процесів. Основною реакцією катодного процесу є реакція



а анодного процесу – реакція



Окрім цих реакцій, в тому або іншому ступені на електродах протікають різні побічні реакції, в яких беруть участь вода і різні домішки в розчині. Як правило, побічні реакції є шкідливими, тому їх прагнуть звести до мінімуму або уникнути. Оскільки у промислових умовах електролізу піддається сильно кислий водний розчин H_2SO_4 ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 120...180 \text{ г/дм}^3$), то вплив середовища виявляється при електролізі в катодному процесі реакцією



а в анодному процесі – реакцією



тоді як реакція



практично не йде з-за малого значення C_{OH^-} .

Велика кількість домішкових катіонів може брати участь у катодному процесі



а Mn^{2+} , що легко окислюється – в анодному процесі з утворенням MnO_4^{2-} і осаду MnO_2 .

Потенціал розряду іонів на електроді термодинамічно виражається рівнянням

$$E_{\text{Me}^{Z+}} = (E_0)_{\text{Me}^{Z+}} + \frac{RT}{ZF} \ln a_{\text{Me}^{Z+}}, \quad (2.65)$$

де $E_{\text{Me}^{Z+}}$ і $(E_0)_{\text{Me}^{Z+}}$ - рівноважні електродні потенціали Me^{Z+} відповідно при заданому складі електроліту і в стандартних умовах, В;

$a_{\text{Me}^{Z+}}$ - термодинамічна активність Me^{Z+} в розчині ($a_{\text{Me}^{Z+}} = \gamma_{\text{Me}} \cdot c_{\text{Me}}$, де γ_{Me} – коефіцієнт активності Me^{Z+}).

Рівняння (2.65) застосовне і до анодного процесу з урахуванням аніонів. Реальний процес розряду іонів вимагає більшого потенціалу, ніж рівноважний, оскільки термодинаміка не враховує енерговитрати, необхідні на попереднє збудження і перенесення взаємодіючих речовин. Тому в умовах термодинамічної можливості рівноважного процесу реальний процес може не йти. Додаткова величина до рівноважного потенціалу розряду має кінетичну природу і складається з наступних потенціалів:

- потенціалу, що відповідає витратам енергії на активацію іонів, які беруть участь в електродних реакціях (цей додатковий потенціал називається перенапруженням виділення або активаційним перенапруженням η_a);

- потенціалу, що відповідає витраті енергії на перенесення іонів до поверхні електродів (цей додатковий потенціал називається концентраційним перенапруженням $\eta_{\text{конц}}$).

Електроліз, як всякий гетерогенний процес, складається з послідовних стадій на міжфазній поверхні електрод - розчин і процесів перенесення іонів. При мінімальній деталізації процесів, що протікають на міжфазній поверхні, можна виділити наступні стадії і відповідні ним перенапруження:

- 1) виділення іону із закомплексованого стану (аквакомплекси типу $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; гідросокомплекси типу ZnOH^+ і ін.) і хімічне перенапруження $\eta_{\text{хім}}$;

- 2) розряд іонів і перенапруження розряду $\eta_{\text{розр}}$;

- 3) кристалізація продуктів відновлення іонів на катоді або продуктів окислення іонів на аноді і перенапруження кристалізації $\eta_{\text{крист}}$.

Всі перераховані процеси є активованими, тобто вимагають енергії активації, тому і сумарне перенапруження на ці процеси називається активаційним:

$$\eta_a = \eta_{\text{хім}} + \eta_{\text{розр}} + \eta_{\text{крисл.}} \quad (2.66)$$

Таким чином, нерівноважний електродний потенціал або потенціал виділення металу ($E_{\text{Me}^{z+}}^*$) рівний

$$E_{\text{Me}^{z+}}^* = E_{\text{Me}^{z+}} + \eta_{\text{конц}} + \eta_a, \quad (2.67)$$

де $E_{\text{Me}^{z+}}$ - рівноважний потенціал рівняння (2.65).

Відхилення E^* від рівноважного E на величину η_a називається хімічною поляризацією, а на величину $\eta_{\text{конц}}$ - концентраційною поляризацією. Катодна поляризація у міру наростання сили струму спочатку чисто хімічна, потім - змішана, а далі чисто концентраційна. Анодна поляризація, як правило, хімічна.

Сумарна питома швидкість електродного процесу виражається катодною (J_k) або анодною (J_a) щільністю струму:

$$J = I/S,$$

де I - сила струму, А;

S - площа електроду, м^2 .

Частка участі i -того іону в електродному процесі виражається виходом по струму

$$\alpha_i = (I_i/I) \cdot 100 \%,$$

де I_i і I - парціальний струм за рахунок i -того іона і загальний струм, відповідно.

Підвищення зовнішньої напруги збільшує I , але не безмежно. У режимі чисто концентраційної поляризації (зовнішньо дифузійний режим) досягається граничний струм $I_{\text{гран}}$, коли градієнт концентрації у зовнішньому дифузійному шарі досягає максимуму:

$$I_{\text{гран}} = Z \cdot F \cdot D \cdot c_i^1 \cdot \delta,$$

де Z - заряд іонів; F ~ число Фарадея; D - коефіцієнт дифузії, c - концентрація іонів в об'ємі розчину електроліту; δ - товщина дифузійного шару.

Активаційне перенапруження даного іону залежить від темпе-

ратури, складу і стану поверхні електроду, структури подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні електроду, складу розчину і щільності струму. Емпіричне рівняння Тафеля

$$\eta_i = a + b \cdot \lg J \quad (2.68)$$

виражає цю залежність в явній формі від J , а від інших чинників - в параметричній формі через доданок a і коефіцієнт b . Величина a , залежить від тих же чинників, що і η , і відповідає величині η при $J=1 \text{ А/м}^2$. Величина b практично не залежить від природи електроду.

Експериментальна залежність $\eta_i=f(J)$ задовольняє рівнянню Тафеля лише при значеннях J , що перевищують деяку величину (рис. 2.45)

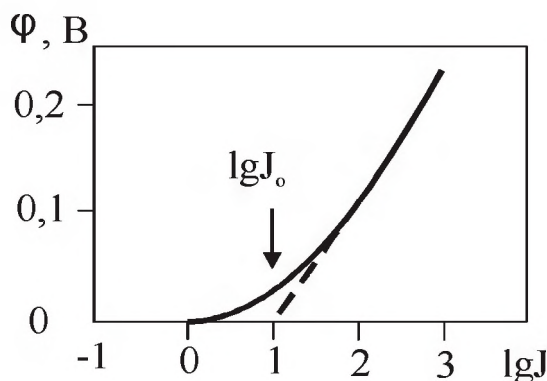


Рисунок 2.45 – Активіаційне перенапруження іону (η , В) залежно від електродної щільності струму (J , А/м^2) при постійній температурі (в даному випадку щільність обмінного струму $J_0=10 \text{ А/м}^2$)

Лінійна екстраполяція залежності $\eta=f(\lg J)$ до $\eta=0$ дає величину щільності обмінного струму $J_0 = 10^{a/b}$, де J_0 - виражає швидкість прямої або зворотної реакції (вони рівні) у рівноважному стані електроду в системі. Чим більше J_0 , тим менше кінетичні утруднення протіканню електродної реакції, тим ближче по величині E_{Me}^* і E_{Me} .

2.5.3.1.1 Катодний процес

Зіставимо основні реакції катодного процесу (2.59) і (2.60) з електродними реакціями середовища (2.61) і (2.62) залежно від умов електролізу розчинів сульфату цинку. Рівноважний потенціал розряду Zn^{2+} відповідно до рівняння (2.65):

$$E_{Zn} = -0,763 + 9,90 \cdot 10^{-5} T \cdot \lg \gamma_{Zn} \cdot c_{Zn}, \quad (2.69)$$

де c_{Zn} - концентрація цинку, г·іон/дм³;

γ_{Zn} - коефіцієнт активності Zn^{2+} .

Активаційне перенапруження для Zn^{2+} на цинку складає десятки мілівольт і вносить невелику зміну до $E_{Zn^{2+}}^*$ в порівнянні з $E_{Zn^{2+}}$. Тому $E_{Zn}^* \approx E_{Zn}$. Електрокінетичними дослідженнями встановлено, що лімітуюча стадія виділення цинку - кристалізаційна, тобто у величині η_{Zn} визначальною є $\eta_{крисст}$ - див. рівняння (2.66).

Рівноважний потенціал розряду H_3O^+ визначається за формулою

$$E_{H_3O} = (E_0)_{H_3O} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_3O}^2}{P_{H_2}} \right) = 0,0591 \lg a_{H_3O} = -0,059 \text{ pH}, \quad (2.70)$$

оскільки $(\eta_a)_{H_3O} = 0$ і $P_{H_2} / 10^5 \text{ Па} = 1$, а потенціал виділення – за формулою

$$E_{H_3O}^* = E_{H_3O} + (\eta_a)_{H_3O} + (\eta_{конц})_{H_3O} \approx (\eta_a)_{H_3O}, \quad (2.71)$$

оскільки $(\eta_a)_{H_3O} \gg E_{H_3O}$ і $(\eta_a)_{H_3O} \gg (\eta_{конц})_{H_3O}$. Згідно теорії електрокінетичних явищ, розвиненою А.Н. Фрумкіним, активаційне перенапруження водню виражається рівнянням

$$(\eta_a)_{H_3O} = a + \varepsilon + \frac{b}{2} \text{ pH} + b \cdot \lg J_k, \quad (2.72)$$

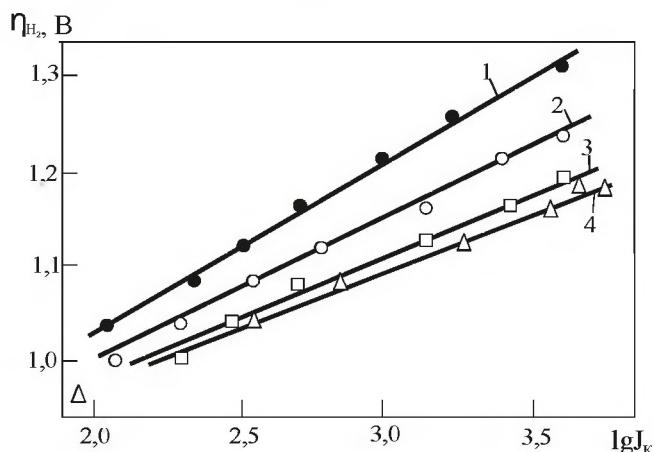
де ε - адсорбційний потенціал ПЕШ, а решта параметрів аналогічна таким, що міститься у рівнянні (2.68).

Встановлено, що у величині $(\eta_a)_{H_3O}$ основна складова $\eta_{розр}$ у рівнянні (2.66).

На основі експериментальних даних (рис. 2.46) обчислені параметри рівняння Тафеля (2.68) для перенапруження виділення водню на цинку у розчинах 2н. H_2SO_4 :

| | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| t, °C | 20 | 40 | 60 | 80 |
| a, В | 0,705 | 0,735 | 0,765 | 0,767 |
| b, В | 0,163 | 0,143 | 0,117 | 0,108 |
| $J \cdot 10^4, \text{ А/м}^2$ | 0,464 | 7,34 | 29,4 | 28,3 |

З рівняння (2.72), даних, що представлені вище і на рис. 2.46, видно, що перенапруження виділення водню збільшується при збільшенні катодної щільності струму J_k , при підвищенні температури і кислотності електроліту, при добавках поверхнево-активних речовин, що впливають на величину ε .



1 – 20, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80

Рисунок 2.46 – Перенапруження виділення водню на цинку залежно від катодної щільності струму (J_k , А/м) при температурі, °С:

Завдяки високому перенапруженню виділення водню на цинку на катоді переважно виділяється цинк. Зниження $(\eta_a)_{H_2O}$ на цинку шкідливо, оскільки це знижує вихід цинку по струму a_{Zn} .

Таким чином, якщо Zn^{2+} важко відновлюється з-за термодинамічних причин, то H_2O важко відновлюється з-за кінетичних причин. Режим виділення цинку на катоді впливає на структуру катодного осаду, а остання впливає на режим виділення цинку. Рихлий або неоднорідний осад має дійсну поверхню у багато разів більшу, ніж поверхня звичайного осаду. Це приводить до зменшення щільності струму і пониження η_{H_2O} та, як буде показано нижче, до пониження η_{Me} ряду домішок. В результаті забруднюється осад і знижується вихід цинку по струму. Щільні і гладкі осад цинку мають більшу корозійну стійкість і дають більший вихід товарного металу при переплавленні катодного цинку.

Вирішальний вплив на структуру осадів має катодна щільність струму J_k . При малих значеннях J_k осад стає грубозернистим з утворенням дендритів, а з підвищенням J_k осад стає текстурованим, більш дрібнозернистим і з гладкою поверхнею. Добавки ПАР у оп-

тимальних кількостях сприяють отриманню гладких і щільних осадів. Осад цинку поблизу алюмінієвої матриці більш дрібнозернистий, ніж на деякій відстані від неї. При довгому нарощуванні осаду розвиваються нерівності на його зовнішній поверхні і з'являються дендрити. Це обумовлено збільшенням дефектності кристалічної структури, що викликає нерівномірне зростання осаду. Періодичне переривання електролізу ослабляє відмічене явище унаслідок пасивації активних (дефектних) ділянок поверхні.

Вибір алюмінію, як матеріалу матриці, продиктований сукупністю його корисних властивостей:

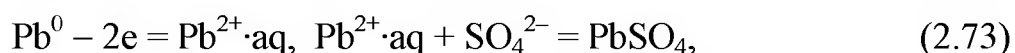
- висока електропровідність (малі електричні втрати);
- мала щільність, м'якість і пластичність (легкість матриці і зручність її механічної обробки);
- швидка пасивація оксидною плівкою (корозійна стійкість й обмежена міцність зчеплення алюмінію з цинком).

Велике значення для нормального здирання катодного цинку має стан поверхні алюмінієвої матриці. Вона повинна бути рівною і покритою суцільною і однорідною плівкою Al_2O_3 .

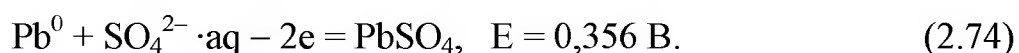
2.5.3.1.1 Анодний процес

Для цього процесу вирішальне значення має матеріал аноду, головною вимогою до якого є корозійна стійкість в сірчанокиислому середовищі і стійкість до анодного окислення. В цьому відношенні найбільш відповідним виявився свинець. Свинцевий анод повинен пасивуватися, що досягається протіканням ряду реакцій. Механізм процесу пасивування полягає у наступному.

Процес починається з іонізації і сульфатизації свинцю:

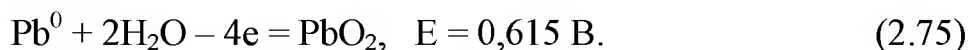


або сумарно

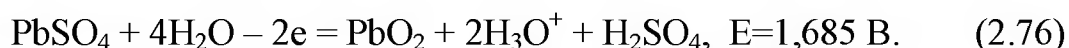


Мала розчинність $PbSO_4$ забезпечує швидке досягнення здобутку розчинності. Відбувається осадження $PbSO_4$ з утворенням рихлого шару на свинцевому аноді. Цей шар не виключає доступу розчину до свинцю. Шар $PbSO_4$ скорочує активну поверхню свин-

цю, що приводить до зростання J_a . Потенціал анода зрушується у область позитивних значень і стає можливою реакція



На аноді відкладається нерозчинний PbO_2 , який не володіє іонною провідністю. Це викликає значне зростання анодної поляризації аж до досягнення потенціалу виділення кисню за реакціями (2.60) і (2.62). Значне перенапруження, що виникає на аноді, робить можливою реакцію



Коли PbO_2 заповнить вільні ділянки поверхні свинцю в результаті реакції (2.75) і пори у шарі PbSO_4 в результаті реакції (2.76), пасивація аноду завершиться. Те, що PbO_2 володіє електронною провідністю, дає можливість при високому перенапруженні виділятися кисню по реакціях (2.60) і (2.62). Свинець, що пасивується, не розчиняється. Це виключає забруднення свинцем електроліту і катодного цинку.

Хоча свинцеві аноди по сукупності властивостей виявилися практично найбільш відповідними, вони не позбавлені деяких недоліків, до яких відносяться високий потенціал виділення кисню, часткове розчинення свинцю, що забруднює катодний цинк, викривлення анодів у процесі електролізу. Більш відповідним по хімічній стійкості виявився сплав свинцю з 1 % Ag , який широко застосовується на цинкових заводах світу. Рівноважний потенціал виділення кисню по реакції (2.62) при кімнатній температурі рівен 1,3 В. Проте з-за перенапруження виділення кисню на PbO_2 практично виділення O_2 на аноді відбувається при електродному потенціалі близько 2 В.

2.5.3.2 Вплив домішок на електроліз

Домішки можуть безпосередньо брати участь у електродних процесах або впливати на такі властивості електроліту, як електропровідність, в'язкість та ін. Участь домішок в електродному процесі можлива за дотриманням умови, що $\Delta E_{\text{Me,Zn}}^* = (\Delta E_{\text{Me}}^* - \Delta E_{\text{Zn}}^*) > 0$. Це

означає, що не тільки $\Delta E_{\text{Me,Zn}} > 0$, але і перенапруження виділення домішок на цинку не дуже велике і не порушує умови $\Delta E_{\text{Me,Zn}}^* > 0$. Інакше при $\Delta E_{\text{Me,Zn}} > 0$ домішка не виділятиметься на цинку з-за великого перенапруження. З цієї причини Fe^{2+} не відновлюється на цинку і не виділяється на цинковому катоді при електролізі ZnSO_4 .

Участь домішки в електродному процесі веде до її виділення на катоді, що небажано, оскільки викликає забруднення або корозію катодного цинку. З рівнянь (2.65), (2.67) і (2.68) витікає, що запобігнути виділенню домішок на катоді можливо або зниженням їх концентрації в розчині, або підвищенням щільності струму.

Домішка більш електронегативного металу на цинку утворює в електроліті коротко замкнутий електрохімічний мікроелемент $\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Me}$, у якому домішка служить катодом, а цинк - анодом. Робота цього мікроелементу викликає анодне розчинення цинку і відновлення катіонів на домішковому катоді: або Me^{Z+} , або H_3O^+ , або Zn^{2+} .

Поведінка домішки в катодному процесі залежить від співвідношення швидкостей виділення домішки, водню і цинку на домішковому катоді. Розглянемо основні чинники, від яких залежить співвідношення цих швидкостей: перенапруження водню на домішках, катодної щільності струму, різниці потенціалів виділення домішки і цинку.

У кислому цинковому електроліті C_{Me} значно менше, чим $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ і C_{Zn} . Тому тільки перенапруженням водню на домішці можна пояснити можливість виділення разом з воднем і домішки на домішковому катоді. Якщо при цьому щільність струму недостатньо велика, то цинк не буде виділятися на домішці.

Якщо перенапруження водню на домішці мало, то H_2 рясно виділяється на домішковому катоді, що викликає концентраційну поляризацію виділення домішки, тобто утрудняє підведення Me^{Z+} до домішкової ділянки катоду. Тобто, домішка виділяється поволі, а цинк розчиняється швидко в результаті електрохімічної корозії з виділенням H_2 . Якщо перенапруження водню на домішці велике, то на домішковому катоді осідає в основному домішка, а не водень. Отже, домішка забруднює катодний цинк, але слабо його кородує,

оскільки кількість домішки мала порівнянню з цинком, що виділяється. Отже, домішки що забруднюють цинк, слабо його кородують, а кородуючі домішки слабо забруднюють. Викладене свідчить про велику роль перенапруження водню на домішках в поведінці домішок при електролізі цинку. На рис. 2.47 наведені дані А.Г. Печерської і В.В. Стендера про перенапруження виділення водню на різних металах при $J_k=500 \text{ A/m}^2$. Як видно, η на металах зростає в ряду: $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Sb} < \text{Ge} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Pb}$.

У такій послідовності зростає вплив домішок, що забруднюють, і слабшає вплив домішок, що кородують.

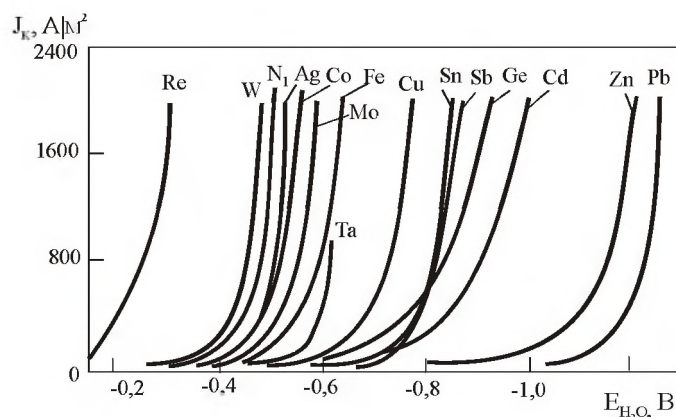


Рисунок 2.47 – Поляризаційні криві виділення водню на різних металах

Катодна щільність струму грає велику роль в поведінці домішок при електролізі. З рівняння (2.72) виходить, що підвищення J_k збільшує активаційне перенапруження виділення водню на будь-якому металі $\eta_{\text{H}_2/\text{Me}}$. Із збільшенням J_k в області хімічної поляризації виділення водню і цинку на домішковому катоді зростання $\eta_{\text{H}_2/\text{Me}}$ випереджає зростання $\eta_{\text{Zn}/\text{Me}}$. Мінімальна щільність струму, при якій разом з воднем починає виділятися цинк на катоді з якого-небудь металу, називається критичною щільністю струму виділення цинку на цьому металі $(J_{\text{кр}})_{\text{Zn}/\text{Me}}$. Коли під'їм J_k вище $(J_{\text{кр}})_{\text{Zn}/\text{Me}}$, стає достатнім, щоб виділення цинку на домішковому катоді придбало значну швидкість, то цинк, що виділяється, покриє домішковий катод. Це ліквідує мікроелемент і припиняє корозію цинкового катодного осаду. Для катодів з різних металів в промисловому цинковому електроліті, що містить $100 \text{ г / дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ і $60 \text{ г / дм}^3 \text{ Zn}^{2+}$, при 25°C критична щільність струму виділення цинку наступна:

| | | | | | | |
|---------------------------|----|----|----|----|----|-----|
| Me | Pb | Cu | Ge | Cd | Co | Ni |
| $(J_{кр})_{Zn/Me}, A/m^2$ | 16 | 45 | 50 | 74 | 90 | 300 |

З цього виходить, що домішкові мікрокатоди, які утворені кадмієм, кобальтом і нікелем, важко заліковуються цинком, тоді як на свинці і міді це досягається легше.

Але якщо значно підвищити $J_{кр}$, то електроліз перейде у режим концентраційної поляризації. При цьому зовнішньодифузійний шар сильно виснажений Zn^{2+} , а вміст H_3O^+ високий. Тому виділенню водню на домішкових катодах вже не може перешкоджати відкладенню на них цинку. Це приводить до посилення корозійної дії домішок. Корозійна дія домішок підсилюється з-за нерівності поверхні катоду, що зменшує дійсну катодну щільність струму.

Таким чином, помірний під'їм $J_{кр}$ зменшує корозійну дію домішок, а значний під'їм $J_{кр}$ підсилює її. При постійності ефективної щільності струму, тобто віднесеною до габаритної площі катоду, корозійна дія домішок мимоволі посилюється у міру нарощування катодного цинку.

Чим більше різниця потенціалів виділення домішки і цинку, тим сильніша корозійна дія домішок. Нижче приведені значення стандартних електродних потенціалів $(E^0)_{Me}$ деяких металів і різниці $\Delta(E^0)_{Me,Zn} = (E^0)_{Me} - (E^0)_{Zn}$:

| | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Me | Fe | Cd | Co | Ni | Pb | Ge | As | Cu | Sb |
| $(E^0)_{Me}, B$ | -0,44 | -0,40 | -0,28 | -0,25 | -0,13 | +0,13 | +0,30 | +0,34 | +0,45 |
| $\Delta(E^0)_{Me,Zn}, B$ | 0,32 | 0,36 | 0,49 | 0,51 | 0,64 | 0,63 | 1,06 | 1,10 | 1,21 |

Ці дані показують, що з-за різниці у електродних потенціалах найбільш корозійними активними є германій, миш'як, мідь і сурма.

З викладеного виходить, що за інших рівних умов найбільш сильну корозію цинку викликають домішки Co і Ni, на яких низьке перенапруження виділення водню, і у меншій мірі домішки Cu, Sb і Ge, у яких, не дивлячись на вищі перенапруження водню, велика різниця електродних потенціалів у порівнянні з цинком і низьке перенапруження виділення на цинку.

Це підтверджується наступними даними. Корозія цинку в електроліті без домішок $Q=0,348$ г Zn/(м² на годину). У присутності

єдиної домішки металу (Q' при $c_{Me}=1,0$ мг/дм³ і Q'' при $c_{Me}=0,5$ мг/дм³) за інших рівних умов для корозії цинку Г.Н. Пахомовою набуті наступні експериментальні значення:

| Me | Cu | Sb | Co | Ni |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| Q' | 1,009 | 3,132 | 4,524 | 26,10 |
| Q'' | 0,696 | 0,870 | 0,696 | 0,697 |

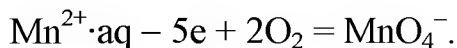
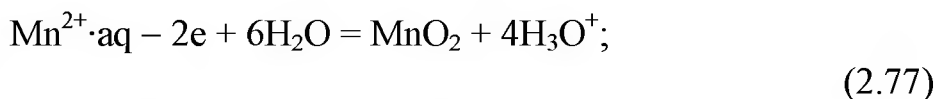
Експериментально встановлено, що при співвідношенні c_{Me} і c_{Zn} , яке є характерним для промислових цинкових електролітів, у катодному цинку відношення Cu/Zn і Sb/Zn в два рази вище, Ni/Zn - в два рази нижче, а Co/Zn і Fe/Zn – в 30 разів нижче, ніж у електроліті. Помірне підвищення щільності струму пригнічує домішкову корозію цинку тими домішками, для яких значення ($J_{кр}$)_{Zn/Me} низькі, але значне зростання J_k підсилює корозійну дію всіх домішок.

Шкідливий вплив корозії цинку виявляється не тільки в зворотному розчиненні цинку, що виділився, тобто в зниженні виходу цинку по струму. Також він виявляється у погіршенні фізичного стану осаду (раковини, неоднорідності поверхні і товщини осаду), що знижує дійсну щільність струму і погіршує можливості здирання осадів з катодних матриць.

Характер корозії катодного цинку обумовлений тим, наскільки утруднено виділення домішки на цинку. Якщо домішка Cu і Sb легко виділяється на цинку, то його корозія розвивається рівномірно на поверхні, а якщо домішка Co і Ni - важко, то корозія цинку йде осередково. Слід зазначити, що ступінь впливу кожної домішки на електроліз залежить не тільки від її концентрації, але і від концентрації інших домішок, тому що домішки взаємно впливають на процес. Так, германієва корозія посилюється кобальтом, сурм'яна – марганцем, кобальтова – сурмою, мідна – кобальтом і сурмою і так далі. Окрім розглянутого вище впливу на електроліз домішок, які беруть участь у катодному процесі, такі домішки як Fe, Mn, Cl, F негативно впливають на анодний процес.

Шкідливий вплив заліза на електроліз полягає в тому, що Fe^{2+} окислюється на аноді, а Fe^{3+} , що утворився, відновлюється на катоді. Це приводить до непродуктивних витрат енергії і зниження виходу по струму.

Марганець в розчині знаходиться у формі Mn^{2+} і MnO_4^- . Катион Mn^{2+} окислюється на аноді:



Стандартні потенціали цих процесів $(E_0)_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2} = 1,28 \text{ В}$.

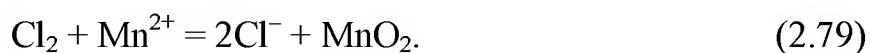
$(E_0)_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0} = 1,52 \text{ В}$. Окрім того, MnO_4^- відновлюється на катоді по реакції



але Mn^{2+} на катоді не відновлюється з-за його важкої відновлюваності $[(E_0)_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0} = -1,18 \text{ В}]$

У кількостях до $3 \dots 5 \text{ г/дм}^3$ марганець корисний в електролізі, оскільки сприяє пасивації свинцевих анодів і захищає їх від хлорної корозії, пригнічуючи при цьому виділення на анодах газоподібного хлору. Якщо концентрація марганцю в розчині перевищує вказані межі, він діє негативно, знижуючи вихід цинку по струму, підсилюючи сурм'яну корозію цинку, прискорюючи накопичення анодного шламу за рахунок утворення MnO_2 . Шкідливий вплив хлору і фтору виявляється у роз'їданні алюмінієвих катодних матриць і охолоджуючих змієвиків, а також свинцевих анодів. Агресивна дія хлору і фтору зростає із збільшенням кислотності і температури електроліту. Фторна корозія алюмінієвих катодних матриць утрудняють здирання катодних осадів цинку. Оскільки вміст хлору в електроліті значно вищий за вміст фтору, присутність Cl^- може виявлятися виділенням на анодах газоподібного хлору.

Це шкідливе явище обумовлює важкі умови праці при обслуговуванні електролизерів, коли C_{Cl} перевищує $400\text{-}500 \text{ мг/дм}^3$. Перешкоджає виділенню хлору сильний відновник Mn^{2+} :



Домішки Mn , Mg , Ca , Na , K , що мають більш негативний потенціал, чим цинк, накопичуються у розчині. Побічний їх негативний вплив на електроліз виявляється у зниженні електропровіднос-

ті розчину, розчинності $ZnSO_4$, або у підвищені в'язкості розчинів, або у обростанні охолоджуючих змійовиків.

Застосування у технології цинкового виробництва органічних осаджувачів, флокулянтів або органічних екстрагентів домішок з розчину викликає забруднення електроліту цими органічними речовинами, які знижують вихід цинку по струму. Тому вміст таких домішок необхідно обмежувати. Шкідливий вплив органічних домішок виявляється у підвищенні питомої витрати електроенергії.

Техніко-економічні показники електролізу знаходяться в прямій залежності від чистоти електроліту. Тому прагнення підвищити чистоту цинку, знизити витрату електроенергії, стабілізувати режим електролізу, забезпечити легке здирання цинкових осадів з катоду вимагає знижувати вміст шкідливих домішок у електроліті.

2.5.3.3 Практика електролізу

2.5.3.3.1 Устаткування для електролізу

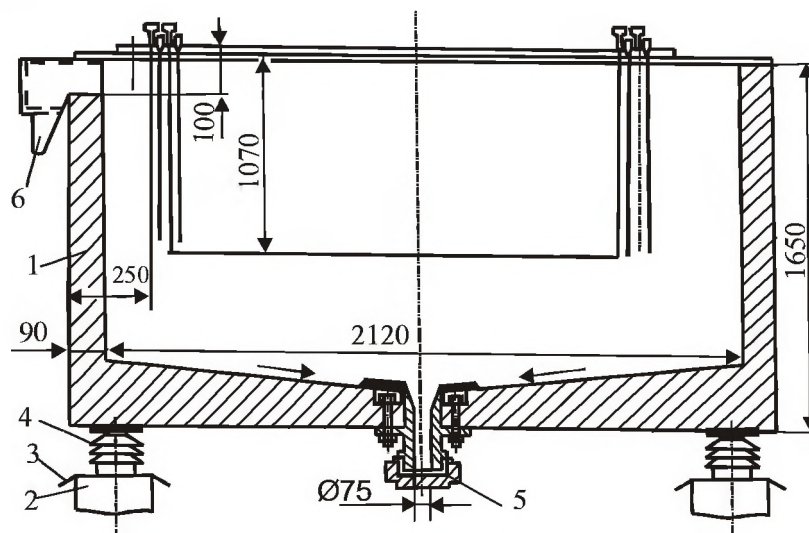
Промисловий електроліз $ZnSO_4$ ведуть у електролізерах – ваннах типу ящику у корозійностійкому виконанні. Внутрішні розміри ванн знаходяться у межах, м: ширина - 0,75...0,90; довжина - 2,1...3,0; глибина - 1,1...1,4. Ванни встановлюють впритул у ряди. Ряди об'єднують у серії системою струмовідних шин.

Компоновка ванн вибирається з міркувань зручної і економічної системи підведення струму до ванн, забезпечення раціональної циркуляції електроліту і живлення охолоджуваних водою змійовиків, а також з урахуванням зручності обслуговування ванн. Ванни для електролізу (рис. 2.48) виготовляють з дерева, полімербетону або залізобетону.

Залізобетонні ванни дорожче і складніше у виготовленні, чим дерев'яні. Проте вони довговічніші, служать 4...8 років, і надійніші у експлуатації. Внутрішні стінки ванни обклеюють руберойдом на бітумі у два шари, а потім футерують рольним свинцем, поліхлорвінілом або листовим вініпластом. Зовні ванни забарвлюють кислототривкою фарбою або обмазують бітумом.

Ванни з полімербетону армують склопластиком. Ці ванни не

вимагають футеровки оскільки виготовлені з кислотостійких матеріалів. Корпус ванни встановлюють на залізобетонну раму, яка спирається на стовпи заввишки 2 м. Ванни ізольовані від опори скляними або фарфоровими ізоляторами. З винипласту роблять борти ванн і зливні носики. У днищі ванн є отвір для аварійного стоку електроліту і змиву шламу.



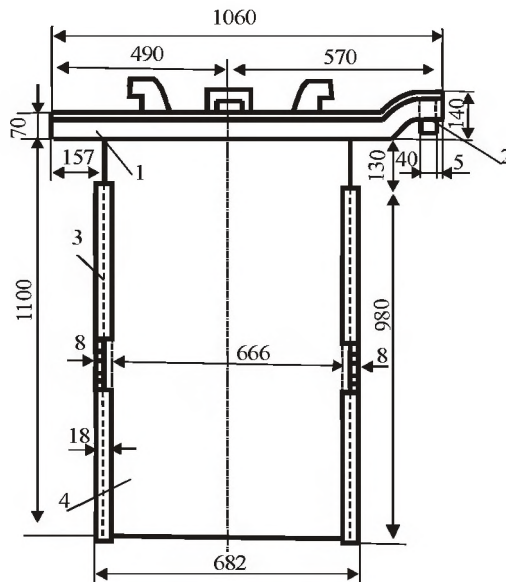
1 – корпус; 2 - рама; 3 – вінипластова прокладка; 4 – ізолятори; 5 – отвір для випуску електроліту; 6 - зливний носик

Рисунок 2.48 – Залізобетонна електролізна ванна для відновлення цинку

У кожній ванні встановлено 28...32 алюмінієвих катодних матриці і 29...33 свинцево-срібних анодів. Число катодів і анодів залежить від розміру ванни і від відстані між електродами. Відстань, між осями однойменних електродів на різних заводах коливається від 58...60 до 70...80 мм. Відстань між електродами задають мінімальною, щоб підвищити к.к.д. використання ванн, але достатньою для виключення коротких замикань катодний осад - анод.

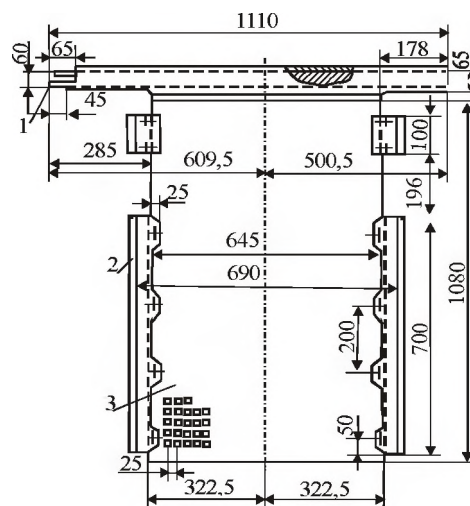
Католи виготовляють з холоднокатаного алюмінієвого листа. Їх пристрій і розміри показані на рис. 2.49. Бічні кромки катодів покриті знімними гумовими рейками для виключення зростання дендритів. Площа катодів $1,2 \text{ м}^2$. Аноди відливають з чистого свинцю (99,99 % Pb) з добавкою 1 % Ag.

Плющення і рифлення поверхні дозволяють полегшити і зміцнити аноди. Конструкція і розміри аноду показані на рис. 2.50. Розміри анодів на 15...25 мм менше катодів, щоб уникнути зростання дендритів на краях катодів.



1 – алюмінієва штанга; 2 – мідний контакт; 3 – гумова рейка; 4 – алюмінієва матриця

Рисунок 2.49 – Алюмінієвий катод



1 – мідна штанга, що освинцьована; 2 – вініпластовий обмежувач; 3 – свинцево-срібна основа

Рисунок 2.50 – Свинцевий анод

Деякі заводи використовують механізоване здирання катодних осадів. Це дозволило збільшити розміри електродів і ванн. Завдяки цьому можна компактніше розміщувати устаткування і комунікації.

Для живлення електролітних цехів використовують випрямлений струм великої сили при низькій напрузі: $I=12\dots25$ кА; $U=3,5$ В. Живлення забезпечується спеціальними електричними підстанціями. Ванни розташовані у цеху рядами по 20...30 шт. Між рядами

ванн є проходи для їх обслуговування. Система підведення струму до ванн застосовується в двох варіантах. По першому, ванни стикуються довгими торцями (рис. 2.51, вар. I). Струм підводиться до двох крайніх – головних ванн ряду. У середині ряду від ванни до ванни струм передається через проміжні легкі шини, укладені на довгих сторонах ванн. Контакт здійснюється постановкою штанг анодів і катодів на шину або один на одного.

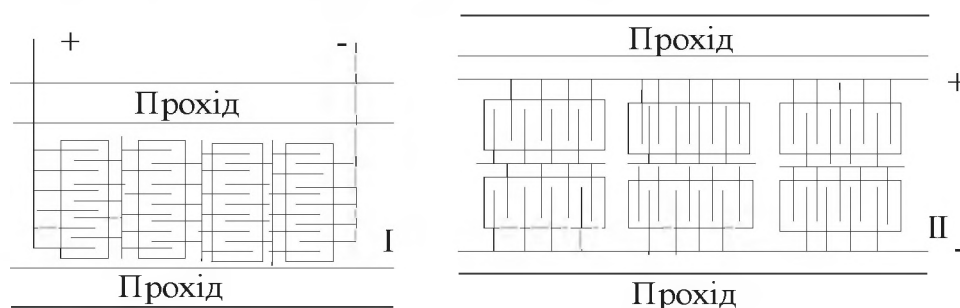


Рисунок 2.51 – Схеми компоновки і ошиновки ванн для електролітичного відновлення цинку за варіантами I і II

По другому варіанту компоновки ванн робиться здвоєними рядами (рис. 2.51, вар. II). По зовнішніх бортах здвоєних ванн прокладені шини, на які спираються аноди однієї ванни і катоди іншої. На середній розділовій стінці укладена проміжна шина, на яку також спираються контактні кінці анодів однієї ванни і катодів іншої.

Перший варіант більш економічний по витраті міді на шини, але незручний для обслуговування ванн, що обернені торцями до проходів. Другий варіант застосовують частіше, він зручний для обслуговування, але зв'язаний з великою витратою міді.

2.5.3.3.2 Режими електролізу

До основних режимних параметрів електролізу відносяться:

- напруга на електролітичних ваннах і щільність струму;
- склад температура електроліту;
- швидкість циркуляції електроліту;
- тривалість нарощування катодного цинку.

Розглянемо, як впливають ці параметри на основні показники процесу:

- питому витрату електроенергії на 1 т катодного цинку (W , кВт·год/т);
- вихід цинку по струму (α_{Zn} , %);

- якість катодного цинку (низький вміст домішок, щільні і гладкі осади).

Нижче приведені напруги електролізної ванни цинкового виробництва, В:

| Статті балансу | Напруга | Розподіл напруги, % |
|--|---------|---------------------|
| Напруга розкладання $ZnSO_4 \cdot aq$ | 2,45 | 68,15 |
| Падіння напруги: | | |
| - у електроліті | 0,26 | 7,28 |
| - у алюмінієвої катодній матриці | 0,002 | 0,06 |
| - у свинцевому аноді і перехідних контактах | 0,010 | 0,28 |
| - у перемичці, що сполучає мідні штанги сусідніх ванн | 0,013 | 0,36 |
| - у перемичці з мідної штанги на анод | 0,006 | 0,17 |
| - те ж, на катод | 0,005 | 0,14 |
| - у анодному шламі | 0,030 | 0,84 |
| - на подолання катодної і анодної поляризації (по різниці) | 0,820 | 22,9 |
| Всього | 3,586 | 100,0 |

Як видно, для збудження електролізу $ZnSO_4$ необхідно накласти на електроди від зовнішнього джерела деяку мінімальну напругу, визначувана термодинамікою процесу і рівною 2,45 В. Проте, втрати напруги на подолання поляризації і електричних опорів у внутрішньому ланцюзі електролізера підвищують необхідну напругу до 3,6 В. У промислових умовах напругу на ваннах підтримують на рівні 3,2..3,8 В.

При постійній габаритній площі катодів і анодів напруга на ванні (U) і щільність струму на катоді (J_K) і аноді (J_A) повинні бути зв'язані однозначно залежністю $J = I/S$, де S - габаритна площа електроду. Проте фактично цей зв'язок неоднозначний, оскільки у міру нарощування катодного осаду його дійсна поверхня збільшується, а дійсна поверхня аноду зменшується в результаті його пасивації. На практиці габаритну щільність струму розраховують.

Мінімальній напрузі початку електролізу відповідає мінімальна (критична) щільність струму $J_{кр} = 240 \text{ A/m}^2$. Підвищення U збільшує J_K і, як наслідок, підвищує вихід цинку по струму α_{Zn} . Проте є деяка межа позитивного впливу на електроліз підвищення U , яке обумовлене переходом процесу у зовнішньо дифузійний режим, в якому вирішальною стає концентраційна поляризація катоду. Вели-

чини W і α_{Zn} зв'язані таким чином:

$$W = \frac{1000 U}{E_{Zn} \cdot \alpha_{Zn}} = \frac{820 U}{\alpha_{Zn}}, \quad (2.80)$$

де W – питома витрата електроенергії, кВт·год/т;

U – напруга, В,

α_{Zn} – вихід цинку по струму, %;

E_{Zn} – електрохімічний еквівалент цинку [$E_{Zn} = 1,219$ г Zn/(А·год)].

З рівняння (2.79) виходить, що підвищення U , а значить, і J_K , і зниження α_{Zn} веде до збільшення W . Таким чином, α_{Zn} і W – екстремальні функції від J_K . Але і екстремальні значення $W=f(J_K)$ не є економічно оптимальними, оскільки підвищення J_K до значення, близького до мінімального значення W , форсує електроліз в такому ступені, що економія енергії і підвищення продуктивності перекриваються зростанням інших експлуатаційних і капітальних витрат.

Техніко-економічна оптимізація електролізу спрощено визначається критерієм $S/(\alpha_{Zn} \cdot J_K) = \min$, де S – собівартість виробництва 1 т чушкового цинку. S враховує економічні показники не тільки електролізу, але і попередніх переділів і подальшої плавки катодного цинку.

З техніко-економічних позицій оптимальні значення щільності струму $J_K = 500 \dots 700$ А/м² і відповідно $W = 3000 \dots 3300$ кВт·годин/т катодного цинку. На практиці діапазон щільності струму ширший: $J_K = 250 \dots 1000$ А/м². Підвищення J_K проти оптимального використовують для інтенсифікації електролізу, щоб скоротити значні капіталовкладення на електролізний переділ. Проте це зв'язано з погіршенням умов праці - посилюються шкідливі газовиділення і випаровування електроліту із-за його нагріву.

Напругу на ванні у межах 3,2...3,8 В підбирають, виходячи з необхідної щільності струму J_K . Болгарські дослідники показали доцільність використання нестационарних режимів електролізу шляхом періодичного короткочасного переривання накладеного U або короткочасної зміни полярності на електродах. Це знижує концентраційну поляризацію і покращує структуру катодних осадів, що дозволяє підвищити якість катодного цинку і збільшити тривалість нарощування осадів, а також понизити питому витрату енергії.

Кислотність електроліту, вміст в нім цинку і домішок істотно впливають на показники електролізу. Кислотність електроліту створюється в процесі електролізу $ZnSO_4$, тому C_{Zn} і $C_{H_2SO_4}$ взаємно зв'язані стехіометричним співвідношенням: осадження 1 г Zn викликає утворення в електроліті 1,5 г H_2SO_4 .

Підвищення кислотності електроліту має такі позитивні дії:

- зменшує U на ваннах з-за росту провідність електроліту;
- покращує якість цинку тому, що пригнічується дендритоутворення, осади становляться щільніші і гладші;
- зменшує рециркуляцію цинку з відпрацьованим електролітом;
- знижує вміст забруднюючих домішок Cu , Cd у цинку тому, що ці домішки осідають в початковому періоді, а підвищення кислотності – результат більшого витягання цинку з розчину, отже, концентрація забруднюючих домішок в цинку знижується.

Проте можливе підвищення кислотності має обмеження, обумовлені наступними причинами. Зниження концентрації цинку у відпрацьованому електроліті нижче 40 г/дм^3 знижує α_{Zn} і посилює концентраційну поляризацію. Підвищення кислотності електроліту без зниження залишкового вмісту в нім цинку можливо шляхом збільшення C_{ZnSO_4} в нейтральному розчині, що живить ванни. Цей шлях веде до надмірного підвищення в'язкості цинкових розчинів, що негативно впливає на операції розділення пульп і очищення.

Підвищення кислотності електроліту підсилює його корозійну дія на апаратуру і вимагає дорогих кислотостійких металів для устаткування електролізного переділу, посилює вплив на електроліз тих домішок, які корозійно впливають на цинковий осад. Отже, підвищення кислотності електроліту вимагає глибшого очищення розчинів від домішок вказаного типу.

У практиці цинкового виробництва використовують електроліти наступного складу, г/дм^3 : $120 \dots 170 H_2SO_4$, $40 \dots 70 Zn$.

Проте на заводі в м. Келлог (США) застосовується технологія, по якій в електроліті $C_{Zn} = 40 \text{ г / дм}^3$ і $C_{H_2SO_4} = 270 \text{ г/дм}^3$. Висока кислотність електроліту посилює вимоги до технології, але і підвищує показники. Межі, що допускаються, за вмістом домішок в електроліті, наведені у попередньому розділі.

Підвищення температури збільшує електропровідність елект-

роліту і це зменшує W , але разом з тим підсилює корозійний вплив домішок на катодний цинк і на свинцевий анод, знижує вихід по струму a_{Zn} . Різноманітний вплив температури на електроліз вимагає оптимізації цього параметра. Чим чистіше розчин, тим вище може бути температура електроліту, але в помірних межах.

У практиці температуру електроліту підтримують у межах 36...40 °С.

Електроліз супроводжується тепловиділенням за законом Джоуля, і підтримка оптимальної температури електроліту вимагає його охолодження.

Застосовують місцеве або централізоване охолодження. Місцеве охолодження здійснюють шляхом приміщення охолодженого водою змієвика у кожну ванну. Змієвики виготовляють зі свинцевих або алюмінієвих труб і встановлюють у ванні у одного з коротких торців.

Централізоване охолодження електроліту здійснюють зовні ванн шляхом багатократної (тобто примусової) циркуляції електроліту через теплообмінники великої одиничної потужності.

Циркуляція розчину вибирається залежно від режиму електролізу і складу електроліту. Підвищення щільності струму і пов'язане з цим посилення тепловиділення і концентраційної поляризації, підвищення вмісту домішок, зниження c_{Zn} в електроліті - все це вимагає інтенсивної циркуляції електроліту.

Природна циркуляція складає 4...6 дм³/хвил і достатня при помірних $J_k=400...450$ А/м². При вищих значеннях J_k потрібна примусова циркуляція, для якої визначальним чинником є постійність температури. Інтенсивність примусової циркуляції визначається її кратністю n , тобто відношенням фактичної циркуляції до природної. Приблизно оптимальну кратність циркуляції можна обчислити по рівнянню $n=J_k/100$.

Примусова циркуляція досягається обертанням значної частки відпрацьованого електроліту на електроліз, тобто живлячий розчин розбавляється відпрацьованим електролітом. Введення і виведення електроліту виконують з боку протилежних коротких торців. Перемішування усередині ванни здійснюється конвекцією розчину в результаті перепаду температур по висоті ванни і барботажу газопо-

дібних продуктів електролізу H_2 і O_2 .

Тривалість нарощування катодного цинку обмежена тим, що із збільшенням товщини цинкового осаду його поверхня стає все менш рівною. Це викликає зниження дійсної щільності струму, а внаслідок цього пониження a_{Zn} і корозію цинку домішками.

Тривалість нарощування цинку можна збільшити зменшенням J_k без збільшення кінцевої товщини катодного цинку заради стабільного ходу електролізу. Але без зниження J_k подовження часу нарощування цинку вимагає зниження концентрації кородуючих цинк домішок в електроліті. Тривалість нарощування цинку у заводських умовах 24, 48 і 72 години.

Як приклад, наведемо особливості електролізу на цинковому заводі "Комінко" (Канада), що виробляє 272 тис. т цинку на рік. Процес ведеться у 528 ваннах, що згруповані у чотири серії. Розмір ванн $5,1 \times 1,5 \times 2,4$ м. У кожній ванні знаходиться по 51 катоду. Площа аноду 3 м^2 . У електроліті міститься 55 г/дм^3 цинку і $142,5 \text{ г/дм}^3$ H_2SO_4 . Циркуляція $4 \text{ дм}^3/\text{хвил.}$ $J_k=400 \text{ А/м}^2$, тривалість нарощування цинку 72...96 годин. $W=2800 \text{ кВт-год/т Zn}$. За один цикл на катоді осідає 95 кг цинку. Ванни від шламу очищають один раз на рік завдяки спеціальній конструкції ванн. Здирання цинку механізоване.

2.5.3.4 Знімання і плавка катодного цинку

Катодний осад нарощують з обох боків катодної матриці і періодично його знімають (здирають). Для цього катод витягують з ванни, дають стекти електроліту, а потім здирають цинк уручну або механізовано. Ручна здирка – сама трудомістка і важка операція обслуговування електролізних ванн. Її здійснюють безпосередньо над ванною і зідрані листи катодного цинку укладають на спеціальні візки для транспортування до плавильних печей.

Прагнення виключити важке і малопродуктивне ручне здирання катодного цинку привело до створення ряду механічних пристроїв, деякі з них отримали промислове втілення на ряду заводів. Для здійснення механізованої здирки потрібні комплекси, які включають здирачі машини, систему точної установки і витягання

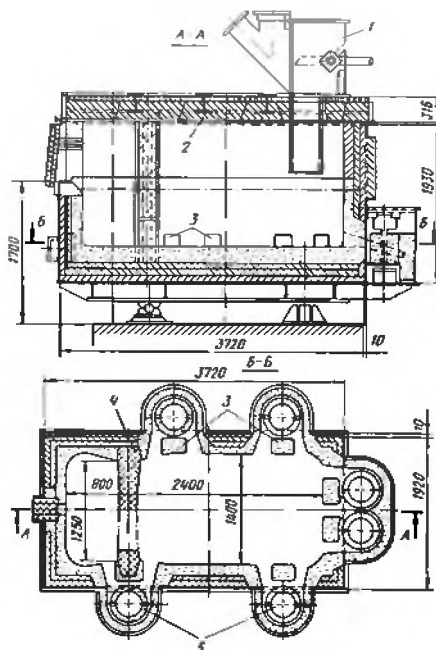
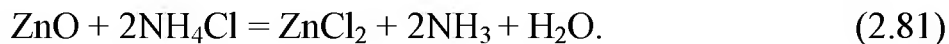
катодів, автоматичного транспортування їх між машиною і ваннами, строгої уніфікації розміру катодів. Такий комплекс не вписується в електролітний цех, розрахований на ручну сдирку. Отже, механізовану сдирку можна здійснити лише у знов побудованих цехах.

Необхідно уникати міцного зчеплення цинкового осаду з алюмінієвою матрицею, яка обумовлена наявністю в електроліті фтору і органічних колоїдів вище за допустимі межі, а також поганим станом поверхні матриць. При важкому зніманні катодних опадів можливе лише кислотне їх розчинення. Механізована сдирка цинку викликає підвищення вимог до стану катодних осадів і їх зчеплення з матрицями. Для цього потрібне глибоке очищення цинкових розчинів. Катодний цинк не є товарним продуктом, оскільки забруднений електролітом, покритий оксидними плівками і має незручну форму для транспортування і вживання. Тому його переплавляють і очищають від оксидних і сольових забруднень, а потім відливають у злитки певної форми і розмірів - чушки.

Плавка катодного цинку ведеться при 500...520 °С. Обмеження температури викликане летючістю і окисляемістю цинку в низькочастотних індукційних каналних печах (рис. 2.52), у яких рідкий цинк служить вторинною обмоткою знижувального трансформатору. Піч має глибоку ванну, щоб поверхня рідкого цинку по відношенню до маси розплаву була малою.

Листи цинку завантажують по 5...7 штук, щоб не знижувати температуру розплаву під час завантаження. Листи занурюються в розплав і там плавляться. Оксидні і сольові забруднення обволікають крапельки цинку і спливають на поверхню рідкої ванни. Щоб звільнити краплі цинку від оболонки з ZnO , $ZnSO_4$, ZnS , у піч одночасно з листами цинку завантажують NH_4Cl , який взаємодіє з окисленими формами цинку, оплавляє їх і вивільняє краплі цинку. В результаті на поверхні розплаву утворюється порошкоподібний продукт, званий дросами. Дроси згрібають і вивантажують з печі. Вони містять 80...90 % Zn, 1...2,5 % С1. Цинк у дросах знаходиться на 35...40 % у металевій формі, останнє - ZnO , $ZnCl_2$, $ZnCl_2 \cdot ZnSO_4$, ZnS . Крім того, дроси містять домішки оксидів марганцю і заліза, що додає бурий колір тонкій частини дросів (всі з'єднання цинку в

ній – білі). Процес утворення дросів зводиться до наступного. Хлористий амоній, який енергійно переганяється без плавлення при завантаженні у піч (тиск пари NH_4Cl при $450\text{ }^\circ\text{C}$ рівний 106 Па), служить хлоринатором для ZnO :



1 – завантажувальна коробка; 2 – зведення електропечі; 3 – канали, що сполучають індуктор з ванної печі; 4 – перегородка, яка відокремлює зумпф від плавильної частини печі; 5 – індуктори

Рисунок 2.52 – Електропіч для плавки катодного цинку

Сульфат цинку з плівки електроліту на катодному цинку вступає в реакцію з цинковим розплавом і з хлоридом цинку:



Завдяки утворенню ZnCl_2 ($t=322\text{ }^\circ\text{C}$) і евтектики ZnCl_2 з $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnSO}_4$ (при $9,6\text{ мол. \% ZnSO}_4$, $t=300\text{ }^\circ\text{C}$) оплавляється оксидно-сульфідно-сульфатна оболонка спливаючих крапель цинку. З них вивільняється металевий цинк. При хорошій якості NH_4Cl питома витрата його не перевищує $0,6\text{ кг/т}$ цинку. Питома витрата електроенергії $120\text{ кВт}\cdot\text{год/т Zn}$. При плавці катодного цинку вихід чушкового цинку становить близько 98 \% . Втрати цинку на угар – близько $0,3\text{...}0,4\text{ \%}$, останнє переходить у дроси і пили. Скорочення виходу дросів можна досягти поліпшенням якості катодного цинку.

2.5.4 Автоклавне вилуговування

Автоклавне вилуговування у порівнянні з стандартною схемою переробки цинкових концентратів, що базується на стадіях "випал – вилуговування", володіє рядом технологічних переваг:

- виробництво компактніше і на 20...25 % нижче капітальні витрати;
- виключається утворення газів, що містять сірку (отримувану елементну сірку як компактніший продукт простіше зберігати, перевозити, використовувати для отримання кислоти у іншому районі);
- змінюється розподіл ряду елементів (сірка, селен, ртуть, фтор, свинець, миш'як концентруються у кеку, а хлор – у розчині; при випалі концентрату перераховані елементи переходять в газову фазу);
- можлива переробка не тільки цинкових, але і колективних цинквмістних концентратів, при цьому витягування цинку досягає 97 %;
- автоклавну схему просто кооперувати із стандартною технологічною схемою виробництва цинку; при цьому забезпечується рентабельність навіть при невеликому об'ємі переробки концентратів.

При вилуговуванні колективних концентратів менше витягування цинку, подовжується процес, більше заліза переходить в розчин і вище його кислотність. Це пояснюється тісним взаємним проростанням сульфідів заліза, цинку і міді, розвитком в процесі вилуговування гідролізу іонів Fe(III) і обмінних реакцій між сульфідами металів і іонами Cu(II). Цинк швидше витягується з мідно-цинкових концентратів, чим з свинцево-цинкових, що обумовлено позитивним впливом іонів Cu (II) у процесі вилуговування, а також відсутністю додаткових дифузійних ускладнень, що викликаються з утворенням сульфату свинцю, плюмбоярозіту

При високотемпературному сірчанокиислому вилуговуванні порівняно з низькотемпературним варіантом тривалість процесу у 2,0...2,5 рази менше; у розчинах міститься більше кислоти, а у кеках – більше гідроксидних форм заліза у зв'язку з помітнішим окисненням піриту і гідролізом іонів Fe(III) з-за підвищеної температури процесу. Селективність вилуговування цинку щодо міді, заліза не порушується; перехід у розчин нікелю, кобальту, хлору зростає. Варіант високотемпературного вилуговування є найбільш ефективним способом вилуговування цинквмістних концентратів; подальше його удоскона-

лення піде по шляху підбору нових різновидів ПАР і режимів їх дозування. Технології, ефективність яких була досягнута при використанні низькотемпературного вилуговування, будуть ще більш рентабельні при переході на режим високотемпературного вилуговування.

Автоклавне вилуговування є особливо актуальним для модернізації старих заводів, які розташовані поблизу житлових масивів і у районах, де обмежено споживання сірчаної кислоти. Можливість переробляти різноманітні за складом цинквмістні матеріали визначає Перспективне використання цього процесу для переробки низькосортних матеріалів.

2.5.4.1 Способи автоклавного вилуговування

С.С. Набойченко виділяє наступні різновиди автоклавного вилуговування цинквмістних сульфідних концентратів: лужне, нейтральне, сірчанокисле. Автоклавне лужне вилуговування малоефективне для розтину сульфідних цинквмістних концентратів, оскільки якісне окислення сульфідів в цих середовищах можливо при високих температурах (до 500...550 К). Але навіть і в цьому випадку витягування цинку і регенерація розчинника представляє значні труднощі.

Ще у 1953-1955 рр. у Гінцветметі досліджено технологічну схему для автоклавного окислювального вилуговування сульфідних цинкових концентратів. При 410...430 К, $P_{O_2} = 0,5$ МПа за 4...6 годин у розчин витягували 98...99 % Cu, Zn, Cd, Ag, S. У кеку залишалися Te, Pb, As, Sb, Bi, In, Sn і компоненти порожньої породи. Подальша переробка розчину включала сорбційне витягання благородних металів, цементаційне очищення розчину, осадження карбонату цинку діоксидом вуглецю при 300 ± 5 К, $P_{CO_2} = 0,3$ МПа, отримання сульфату амонію. Карбонат цинку пропонували або розчиняти в оборотному електродолі і потім витягувати цинк електродолізом, або прожарювати з отриманням оксиду цинку. Розроблена технологія характеризувалася високою комплексністю використання сировини. Значно більше робіт по використанню аміачного вилуговування присвячено переробці ко-

лективних, особливо мідно-цинкових концентратів, серед яких найбільш представницькими є дослідження фірми Шеррітт-Гордон (Канада), які проведені для проектуванні заводу річною продуктивністю 13; 4,1 і 80 тис. т відповідно міді, цинку і сульфату амонію.

У технологічній схемі переробки колективних концентратів (рис. 2.53) після розділення пульпи від автоклавного аміачного вилуговування; свинцево-залізний кек прямує на переробку, а розчин обробляють для відгону надмірного аміаку, доокислення політіонатів і потім направляють на автоклавне осадження міді воднем.

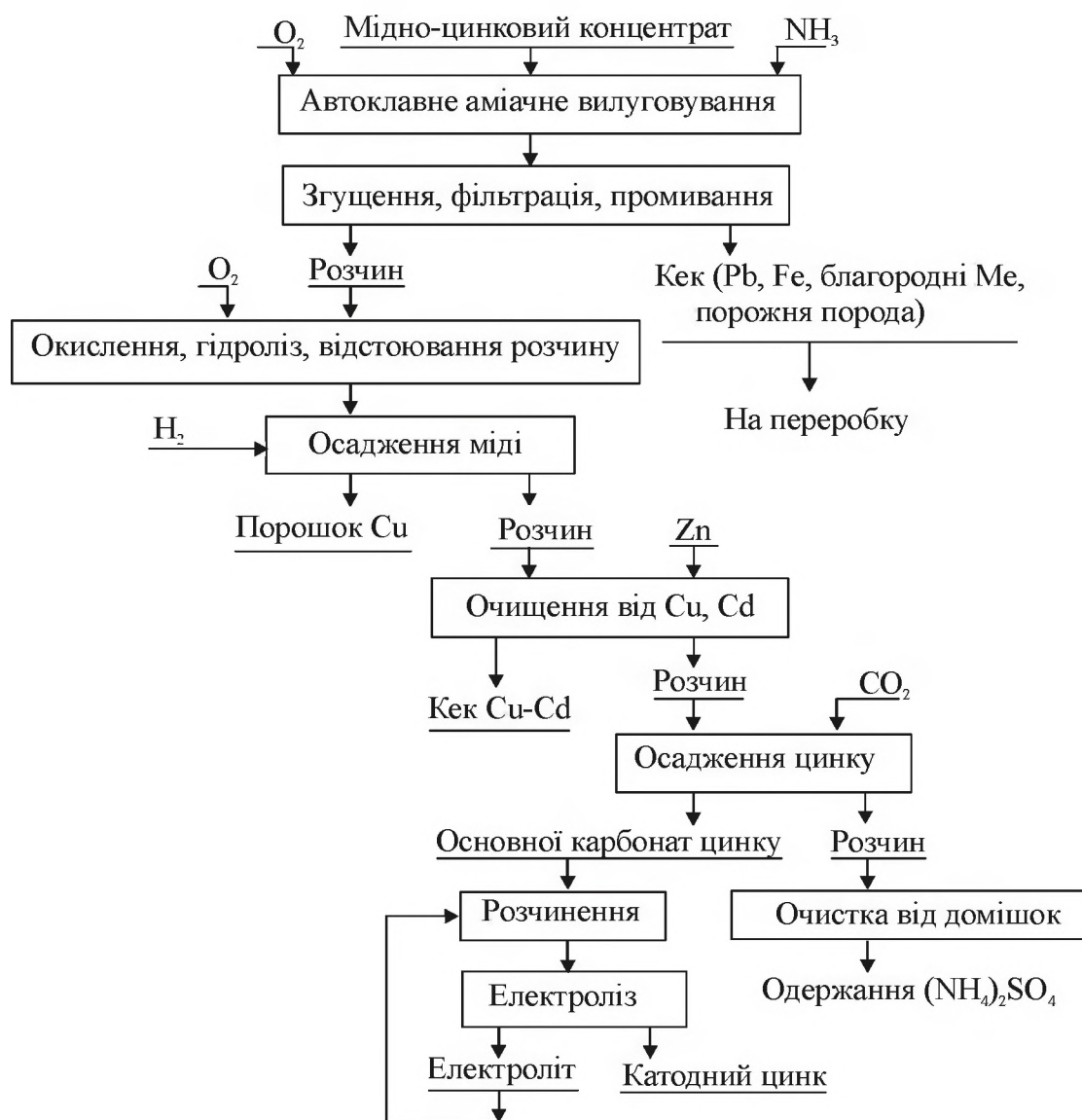


Рисунок 2.53 – Принципова технологічна схема переробки мідно-цинкового концентрату з використанням автоклавного аміачного вилуговування

Після цементації цинковим пилом залишку міді і кадмію осаджують карбонат цинку, обробляючи розчин діоксидом вуглецю, а потім отримують катодний цинк. Розчин після осадження цинку очищають від домішок і направляють на отримання сульфату амонію. Додатковим варіантом переробки розчинів може служити розділення міді і цинку екстракцією.

Характерним для автоклавного аміачного вилуговування є наступне:

- висока селективність витягування міді, цинку і кадмію щодо заліза і компонентів порожньої породи (залізо піриту практично не окислюється);

- благородні метали, Mo, As, Sb, Ga, Tl, Se, Te, Pb, Bi, In, Sn залишаються у кеку (для переведу їх у розчин потрібні більш жорсткіші параметри: температура 410...450 К, $P_{O_2} = 0,3...0,6$ МПа);

- екзотермічність процесу (до 5000 кДж/кг концентрату);

- більш повне вилуговування міді порівняно з цинком і кадмієм;

- окислення сульфідної сірки не тільки до сульфатної, але й до політіонатних форм, що ускладнює переробку розчину;

- утворення сульфату амонію і, як наслідок, підвищена витрата аміаку; необхідність збуту сульфату амонію або спеціальної схеми регенерації аміаку.

Технології, засновані на використанні аміачних розчинів, переважніші для переробки концентратів з підвищеним вмістом міді, оскільки вилуговування цинку, особливо з сировини, що вміщує пірит, на 10...15 % нижче, а схема його витягання громіздка. Це виробництво припускає споруду самостійного заводу і не може бути вписано у схему, наприклад, цинкового заводу, що діє.

Економічність технології багато в чому визначається умовами реалізації сульфату амонію. Аміак є токсичним, вибухо- та пожеже- небезпечним реагентом, особливо при контакті з киснем і підвищених температурах. У останньому випадку істотно зростає загальний тиск в системі, що обмежує параметри вилуговування і вимагає розвиненої системи утилізації газових потоків.

З урахуванням підвищених капітальних витрат і ряду експлуатаційних ускладнень застосування аміачного вилуговування для колек-

тивних, а тим більше для цинкових сульфідних концентратів мало перспективне.

При нейтральному вилуговуванні сульфідний концентрат обробляють при 440...470 К, $P_{O_2} = 0,6...10,0$ МПа, використовуючи розчин з початковою величиною $pH > 1,0$.

Характерним для цього процесу є:

- висока інтенсивність, високе і селективне витягування цинку, кадмію, міді в розчин щодо заліза і компонентів порожньої породи;
- невеликий вихід кеку (30...40 %) і, як наслідок, значне збагачення його свинцем, благородними металами;
- окислення сульфідної сірки до сульфатної, повна сульфатизація свинцю, олова;
- значна екзотермічність процесу;
- осадження із залістим кеком миш'яку, сурми, галію, талія, германію;
- хороша фільтруємість пульпи.

Принципи нейтрального вилуговування були використані Гипронікелем на початку 60-х років при розробці схеми отримання цинкового купоросу. Концентрат обробляли при 470 К, $P_{O_2} = 1,0$ МПа. За 6...8 годин у розчин витягувалося 98...99 % Zn.

Значно більше робіт з використанням нейтрального вилуговування було приведено для колективних концентратів і промпродуктів, оскільки вже у голові схеми з'являється можливість розділення свинцю і цинку, міді і цинку і ін.

На початку 60-х років у США вивчали можливість використання цієї технології для переробки свинцево-цинкового концентрату одного з родовищ (штат Колорадо), що містить %: Pb 23; Zn 33,2; Cu 4,8. При вилуговуванні кольорові метали витягували в розчин, який очищали від домішок по стандартній схемі і електролізом осаджували цинк; із залишку послідовно витягували свинець амінним вилуговуванням, благородні метали – ціануванням (рис. 2.54).

Аналогічне рішення було запропоноване для переробки руди, що важко збагачується, зі складом, %: 11,0 Zn; 6,0 Pb; 0,5Cu; 2,5As; 20,0 Fe. При вилуговуванні протягом 1 години при 470 К, $P_{O_2} = 5,3$ МПа витягували понад 99 % Zn і Cu.

Дослідниками Уральського політехнічного інституту нейтральне вилуговування застосовували для селективного витягання цинку з мідно-цинкових матеріалів, що містять, %: 3...20 Zn; 2...12 Cu; 29...38 Fe. За умов при $T = 450 \pm 5 \text{ K}$, $P_{O_2} = 0,15 \dots 0,4 \text{ МПа}$, $J:T \geq 5,0$, з матеріалів вказаного вище складу через 1,0...2,5 годин витягували не менше 92...96 % Zn; при цьому перехід у розчин заліза і міді не перевищував відповідно 10...20 % і 2...5 %.

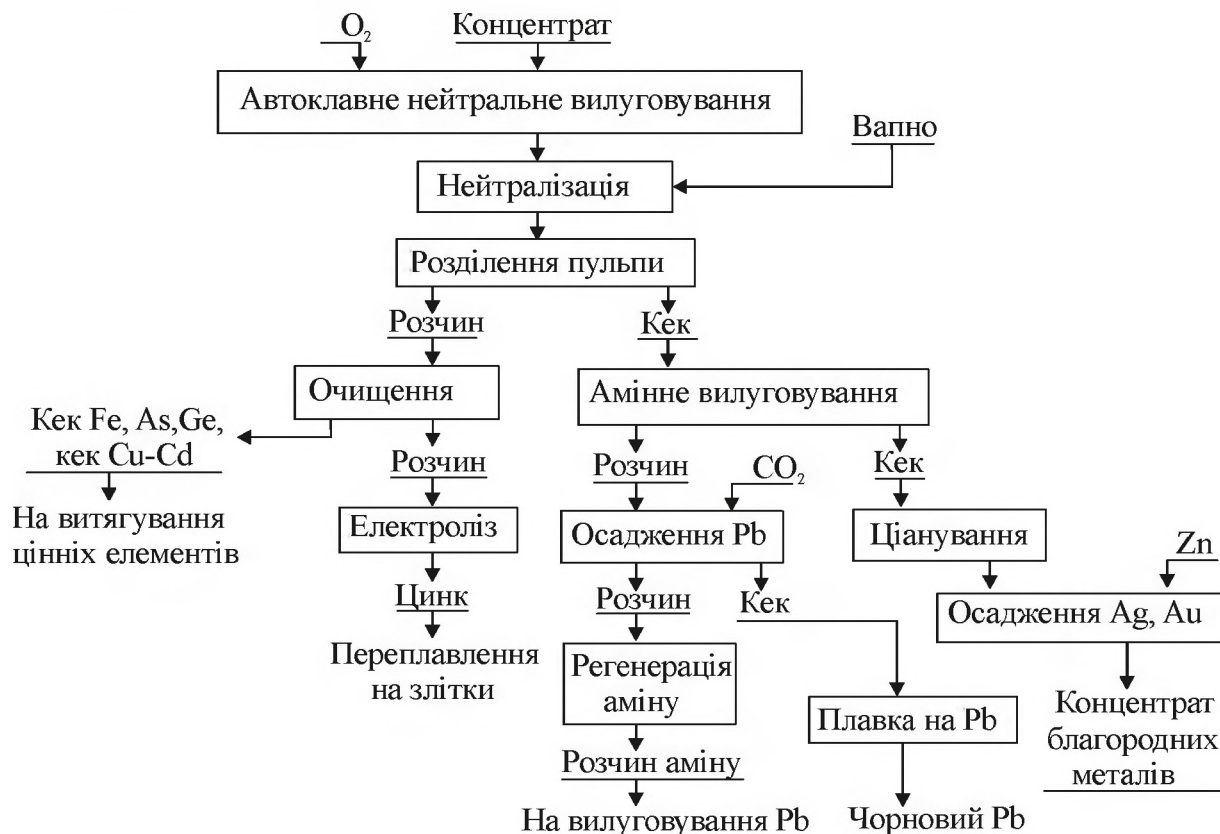


Рисунок 2.54 – Принципова технологічна схема переробки свинцево-цинкових руд і концентратів з використанням нейтрального автоклавного окислювального вилуговування

Кращі результати селективного вилуговування цинку було досягнуто при переробці цинкових різновидів сировини ($Zn:Cu > 1,0$). При підвищеному вмісті міді ($Zn:Cu < 1,0$) показник селективності істотно залежить від тиску кисню, величину якого до кінця процесу необхідно зменшувати до 0,1 МПа. У розчин переходило, %: 80...88 In; 80 Tl; 50...55 Ge; 97...98 Cd. Отримувані розчини очищали від заліза, міді, кадмію. У зв'язку з низьким вмістом цинку (не більше $35 \dots 40 \text{ г/дм}^3$)

для його витягання запропоновані або екстракція з подальшим електролізом, або високотемпературна кристалізація у формі $ZnSO_4 \cdot H_2O$ з подальшим прожаренням осаду і отриманням оксиду цинку.

Фірма "Технікас реунідас" (Іспанія) випробувала у напівпромислому масштабі технологію переробки поліметалічних концентратів з використанням автоклавного окислювального вилуговування "Комплекс-процес" (рис. 2.55).

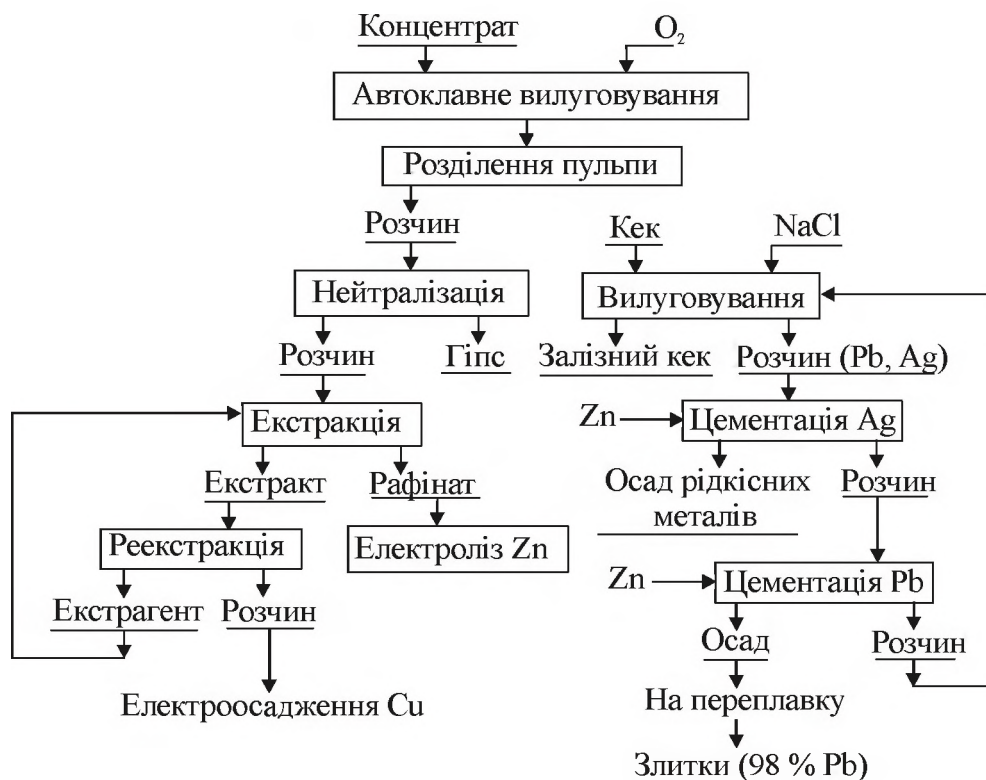


Рисунок 2.55 – Принципова технологічна схема "Комплекс-процесу"

Концентрат містив, %: 30,9 Zn; 7,1 Cu; 9,5 Pb; 20,1 Fe. Його розпулювали водою до вмісту 6...12 % твердого і обробляли у автоклаві при 470...500 К, $P_{заг} = 3,0$ МПа протягом 1 години. При цьому цинк і мідь на 98...99 % переходили у розчин. Особливостями прийнятої технології є:

- невисока щільність пульпи при вилуговуванні (як наслідок, отримання розбавлених розчинів);
- для розділення міді і цинку використана екстракція з подальшим їх осадженням у формі катодних осадів;

- простіше вирішено витягання свинцю та срібла, яке засноване на хлоридному вилуговуванні і роздільному осадженні цементацією.

Економічні розрахунки свідчать про високу рентабельність процесу, окупність капітальних витрат складає 2,3 роки.

Проте як високотемпературне автоклавне нейтральне вилуговування, так і технологічні схеми переробки цинквмістних концентратів із застосуванням цього способу для отримання розчинів, мають ряд істотних недоліків:

- підвищена витрата кисню у зв'язку з окисненням сульфідної сірки до сульфатної;

- жорсткі параметри операцій, що ускладнюють експлуатацію устаткування і підбір матеріалів для його виготовлення;

- невисока щільність пульпи для забезпечення певної кінцевої кислотності розчину, яка необхідна для розвитку окислення сульфідів і, як наслідок, отримання великих об'ємів розбавлених розчинів;

- істотна залежність показників вилуговування від окислювальних умов процесу, труднощі їх регулювання і підтримки теплового балансу;

- складніші схеми переробки розчинів, обумовлені необхідністю нейтралізації надмірної кислотності і утилізації сульфат-іонів, що накопичуються;

- використання громіздких або енергоємних прийомів для виділення цинку (екстракція, випаровування і кристалізація сульфату цинку або осадження основного карбонату цинку з подальшим термічним отриманням оксиду цинку);

- трудність забезпечення водного балансу і реалізації замкнутої по розчину технології.

Таким чином, схеми з використанням автоклавного нейтрального вилуговування високоефективні для переробки поліметалічних концентратів на самотійному підприємстві, але менш раціональні при кооперації з існуючим цинковим виробництвом.

При сірчанокиислому вилуговуванні з використанням початкових кислих розчинів ($\text{pH} < 1,0$) окислення сульфідів більшості металів при підвищених температурах і тиску кисню протікає з утворенням елементної сірки.

Використання сірчанокислотних середовищ відкриває можливість застосування, наприклад, відпрацьованого цинкового електроліту, а це забезпечує замкнутий реагентний цикл у схемі "вилуговування – витягання цинку". Сірчанокислі розчини малотоксичні, вибухота пожеженобезпечні, помірно агресивні. Номенклатурою доступних

антикорозійних матеріалів забезпечується створення надійних апаратів для проведення процесу при підвищених температурах.

З розглянутих варіантів автоклавного вилуговування найбільш ефективним для організації компактної маловідхідної технології переробки цинквмістних сульфідних концентратів виявляється саме сірчаноокисле вилуговування, яке має наступні переваги:

- можливість повного і селективного перекладу у розчин цинку і кадмію;
- краще вирішення проблеми використання елементної сірки (складування, перевезення в інший регіон і так далі);
- низька матеріаломісткість і енергоємність технології;
- можливість раціональної кооперації з існуючим цинковим виробництвом і витягування цинку у вигляді високосортного металу;
- можливість організації ефективної переробки напівпродуктів існуючого цинкового виробництва (огарку, кеків, пилу).

2.5.4.2 Хімізм автоклавного сірчаноокислого вилуговування

Можливість гідротермального окислення сульфіду цинку при підвищених температурах у присутності окислювача вперше встановлена В. Г. Тронеvim. Кінетику і механізм процесу автоклавного окислення сульфідів детально досліджували вчені Канади, Японії, ФРН, Австралії, СРСР.

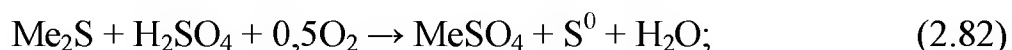
Кінетика автоклавного сірчаноокислого окислення сульфідів металів має наступні особливості:

- утворення продуктів (елементна сірка, нерозчинні сульфати, гідратовані оксиди заліза), які можуть екранувати реакційну поверхню сульфідів і створювати значні дифузійні опори;
- інконгруентне розчинення складних сульфідів;
- активуюча роль по відношенню до молекули кисню, іонів змінної валентності - Fe(III), Cu(II), Mn(IV), NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та ін., яка виявляється вже при їх вмісті 0,005...0,010 моль/дм³;
- переважне окислення простих сульфідів (типу ZnS, FeS, PbS) з утворенням елементної сірки, а сульфатної - в основному при окисленні піриту;
- помітний тепловий ефект реакцій автоклавного окислення сульфідів, що становить в середньому 200...700 кДж/моль;
- зменшення стійкості у водних розчинах з підвищенням температури іонів заліза (III), які залежно від температури і кислотності середовища схильні до гідролізу і осадження у формі гідронійярозіту $\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (при 350...413

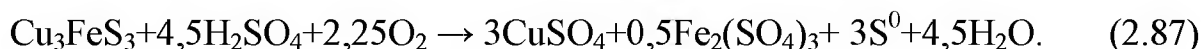
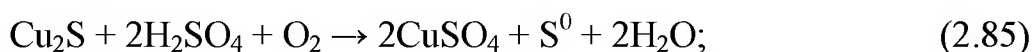
К), α -гематиту (при $T > 413$ К і $[H_2SO_4] \leq 0,5 \dots 0,6$ М) або у формі основних солей змінного складу;

- паралельне протікання реакцій хімічного розчинення, окислення іонів і їх гідролізу, обмінного розкладання; різна швидкість цих процесів багато в чому визначає склад кінцевих продуктів.

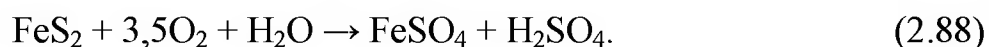
Окислення простих сульфідів металів можна описати рівняннями:



Окислення складних сульфідів включає ряд проміжних фазових перетворень:



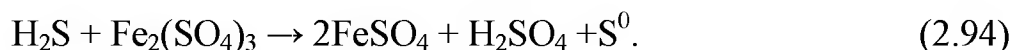
При окисленні сульфідів заліза утворюється сульфат Fe(II):



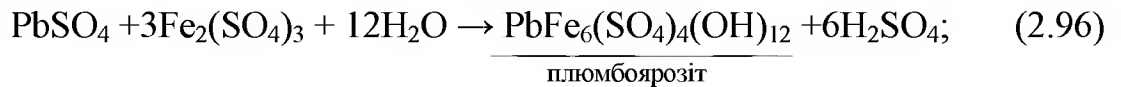
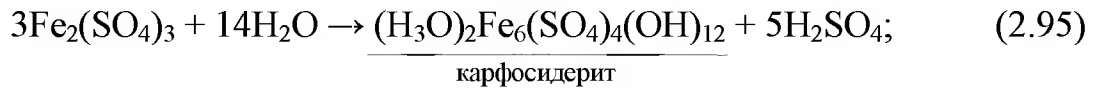
Окислення іонів Fe(II) до Fe(III) і гідролізу останніх:



Розчинення початкових сульфідів, що утворюються, сульфатом Fe(III):

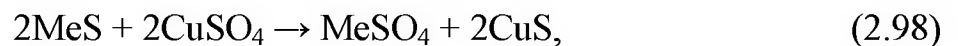


Утворення ярозітних сполук:



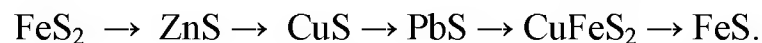
За наявності іонів лужних металів і амонію утворюються найбільш стійкі і найменш розчинні ярозіти заліза, що сприяє швидшому і повнішому очищенню розчину від заліза.

При підвищених температурах у відсутності кисню отримує розвиток процес взаємодії розчину сульфату міді з сульфідами інших менш халькофільних, чим мідь, металів:



де Me – Zn, Fe, Ni і ін.

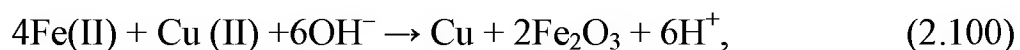
Вказаний процес дозволяє не тільки довитягувати цинк, кадмій, але і осаджувати значну кількість міді, що представляє інтерес як спосіб очищення розчину, селективного вилуговування цинку з мідно-цинкових, мідно-свинцево-цинкових матеріалів. Для найповнішого осадження міді необхідно процес вести при 440...470 К, початковому вмісті кислоти не більше 0,05...0,10 М, використовуючи матеріал крупністю не більше 44 мкм при витраті його відповідно до співвідношення $\text{CuSO}_4:\text{MeS} < ,0$. Осаджуюча активність сульфідів зростає у ряду:



За вказаних умов разом з основним процесом отримують розвиток побічні реакції, які впливають на склад кінцевого розчину і кеку. Це взаємодія CuS, що утворився, з сульфатом міді, особливо при $T > 425...435$ К, яка завершується додатковим осадженням міді і збільшенням кислотності розчину:

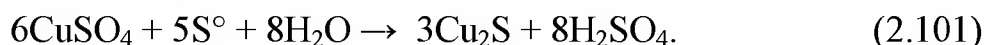


окислення іона Fe(II) іонами Cu(II) при $T > 435$ К



що дозволяє більш повно осадити з розчину і мідь, і залізо;

Також це висолювання сульфату заліза (II), особливо при $T > 420 \dots 430 \text{ K}$ і $[\text{H}_2\text{SO}_4] > 0,6 \text{ M}$ та сульфідуювання іонів міді (II) продуктами диспропорціонування елементної сірки, особливо при $T > 420 \dots 430 \text{ K}$ і $[\text{H}_2\text{SO}_4]_6 \leq 0,15 \dots 0,20 \text{ M}$:



Розвиток вказаних процесів протікає в умовах формування екрануючих плівок сірки елементною, гідроксидів заліза, сульфїду міді (I), сульфату свинцю.

2.5.4.3 Вплив основних параметрів на показники процесу

Основними параметрами, що визначають швидкість, повноту, селективність витягування металів і сірки, склад отримуваних продуктів при автоклавному вилуговуванні, є температура, тиск кисню, питома витрата кислоти, крупність матеріалу, витрата і номенклатура активаторів.

З підвищенням температури помітно прискорюється вилуговування цинку, проте основний її вплив виявляється у зміні складу продуктів унаслідок різного характеру впливу на швидкість паралельно протікаючих побічних процесів. З підвищенням температури неминуче часткове окислення елементної сірки до сульфатної; при контрольованому розвитку процесу це корисно, оскільки дозволяє у замкнутих по сірчаній кислоті схемах компенсувати неминучі її механічні втрати. Екзотермічність процесу окислення сульфїдів необхідно враховувати при виході на заданий температурний режим вилуговування і при забезпеченні теплового балансу операції. При підвищених температурах посилюється агресивність середовища в апаратах, зростає витрата пари.

При $T > 392,3 \text{ K}$ відбувається розплавлення моноклінної елементної сірки, що утворилася. Розплав її має незначне поверхневе натяг-

нення і легко змочує поверхню сульфідів. Плівка, що утворюється, утрудняє дифузійні процеси, уповільнюючи розвиток окислення сульфідів. Тому підвищувати температуру вище за точку плавлення сірки можливо тільки у разі вживання спеціальних заходів по усуненню виникаючих дифузійних обмежень.

Із збільшенням тиску кисню зростає швидкість процесів окислення як сульфідів, так і іонів полівалентних металів. Тому разом з інтенсифікацією процесу вилуговування цинку погіршуються показники селективності процесу, зростає вихід сульфатної сірки, витрата кисню, загальний тиск в автоклаві (особливо при використанні повітря). Тому прагнуть до мінімально можливого тиску кисню, який для вилуговування цинквмістних концентратів складає 0,2...0,8 МПа. З метою забезпечення автогенності процесу, зниження загального тиску і спрощення обслуговування автоклава раціонально використовувати технологічний кисень при строгому дотриманні правил техніки безпеки.

Кислотність початкового розчину вибирають з урахуванням витрати кислоти на взаємодію з сульфідами металів і компонентами порожньої породи, а також з урахуванням забезпечення кінцевої кислотності, необхідної для запобігання гідролізу. Початкову кислотність задають у формі молярного відношення кількості кислоти до сумарного вмісту кольорових металів, які передбачається вилуговувати; зазвичай $H_2SO_4:ZnS$ або $H_2SO_4:\Sigma(ZnS, CuFeS_2, PbS)$ складають 0,8...1,2. При підвищеній витраті кислоти процес протікає швидше і більш повно витягується цинк, проте в розчин у великих кількостях переходить залізо, компоненти порожньої породи, зростає залишкова кислотність, сповільнюється окислення іонів Fe(II). Все це ускладнює розділення пульпи, очищення розчинів і збільшує витрату нейтралізатора. При надмірній кислотності посилюється агресивність середовища при вилуговуванні.

При недостатній витраті кислоти знижується витягування цинку, подовжується процес для досягнення необхідного його значення, зростає частка сульфідної сірки, що окисляється до сульфатної, отримую-

ють розвиток побічні процеси (утворення плюмбоярозіту і биверіту, гідроліз), що погіршує фазовий склад кеків.

Витратою кислоти визначається концентрація її в початковому розчині, яка, у свою чергу, залежить від вмісту цинку в концентраті і щільності пульпи. Прагнуть отримувати достатньо концентровані розчини, наприклад, при кооперації автоклавного вилуговування зі схемою цинкового виробництва необхідно отримувати розчини із вмістом 130...160 г/дм³ Zn. З урахуванням складу початкових концентратів (17...50 % Zn), витягування цинку (92...99 %), використання відпрацьованого електроліту (Zn 35...50 г/дм³) щільність пульпи складає 15...50 % твердого. Із збільшенням щільності пульпи зростають енерговитрати на роботу перемішуючих пристроїв автоклавів, насосів, помітно погіршуються умови масопередачі кисню, що уповільнює швидкість процесу.

Із зменшенням крупності матеріалу зростають швидкість окислення сульфідів і повнота витягування цинку. Тому прагнуть забезпечувати 90...97 % концентрату крупністю –44 мкм; при необхідності концентрат додрібнюють, здійснюючи мокрий помел у замкнутому циклі з класифікацією.

При подальшому подрібненні, особливо у апаратах з підвищеною енергонапруженістю, зростає частка структурних дефектів кристалічної решітки матеріалу, як наслідок, зростає активність оброблюваних сульфідів, що виявляється у зміні їх фізико-хімічних властивостей. В результаті з'являється можливість не тільки інтенсифікувати процес або використовувати менш жорсткі параметри, але і впливати на селективність вилуговування, фазовий склад кінцевих продуктів.

Крупність початкового матеріалу впливає і на формування властивостей сірчано-сульфідних гранул, що важливе при обробці способами флотації, грохочення твердої фази після вилуговування. Переподроблення концентрату ускладнює розділення пульпи і отримання освітлених розчинів.

При переробці високосортних концентратів отримують чистіші розчини, досягають повнішого витягування цинку, чим при переробці низькосортних концентратів. Присутні залізо, свинець, кремнезем, оксид кальцію в процесі вилуговування створюють істотні екрануючі плівки у формі важкорозчинних сполук. Проте швидкість процесу, ступінь окислення сульфідної сірки до сульфатної зростають для концентратів, що містять 7...10 % Fe.

При використанні спеціальних поверхнево-активних речовин (ПАР) вдається забезпечити гідрофільність поверхні сульфідів і ослабити негативний вплив плівки розплавленої сірки, а отже, підвищити температуру процесу і не тільки збільшити швидкість і повноту витягування цинку, але і підвищити розчинність заліза, мідь. Проте при $T > 430...440$ К позитивний вплив температури знов слабшає у зв'язку з аномально швидким зростанням в'язкості сірки: найменшу в'язкість (6,6 МПа·с) вона має при 426 К. З урахуванням використання ПАР оптимальний температурний інтервал сірчаноокислого вилуговування складає 410...430 К.

Серед інших вимог, що пред'являються до ПАР, можна відзначити:

- мінімальну фізичну розчинність у водних розчинах кислоти;
- хімічну інертність до компонентів розчину, газоподібного кисню;
- відсутність домішок, які небезпечні для електролітичного виділення цинку і зберігаються у розчині в процесі його очищення від заліза, міді, кадмію.

При вилуговуванні цинквмістних концентратів найбільш ефективними ПАР є лігнін, лігносульфонати натрію, амонію, кальцію, алкіларилові і алкілбензилові сульфонати натрію. Їх витрати прагнуть забезпечити мінімальними (0,1...1,0 г/дм³). Позитивних результатів досягають при комбінованому дозуванні різних ПАР. Із збільшенням витрати ПАР отримують більш дрібні сірчано-сульфідні гранули. Адсорбуючись на поверхні сульфідів, ПАР можуть впливати на активність флотації мінералів і сірки і далі — на чистоту отримуваної сірки; все це необхідно враховувати при виборі типу ПАР і способів пе-

реробки залишків від вилуговування. Механізм дії ПАР багато в чому залишається неясним.

Параметри вилуговування і склад концентрату не тільки визначають швидкість і повноту витягування цинку, склад отриманого розчину, але і крупність, морфологію, вміст елементної сірки в сірчано-сульфідних гранулах, а також фазовий склад кеку. Це в значній мірі відбивається на виборі способу і показниках подальшої переробки твердого залишку від автоклавного вилуговування концентратів.

2.5.4.4 Особливості автоклавного сірчаноокислого вилуговування

2.5.4.4.1 Низькотемпературне вилуговування

Фірмою "Шеррітт-Гордон" (Канада) ще у 1959 році були оприлюднені технологічні можливості способу автоклавного сірчаноокислого вилуговування цинкових концентратів і принципи його використання в схемі виробництва цинку. Дана оцінка впливу основних параметрів на показники вилуговування цинку і рекомендовані умови, що забезпечують витягування не менше 96...97 % Zn (табл. 2.14).

Відмічено значне погіршення витягання цинку при $T > 385 \dots 380$ К з-за оплавлення сірки, що утворилася, встановлена позитивна роль підвищення тиску кисню на швидкість процесу і на окислення іонів Fe(II).

Вказано на доцільність використання тонкоподрібнених матеріалів (-44 мкм) і на можливість розділення по крупності сірчано-сульфідної і оксидної фаз. Встановлено, що при вмісті в початковому розчині до 60 г/дм³ цинку показники вилуговування практично не змінилися. Вперше сформульовані принципи кооперації одностадійного автоклавного вилуговування із стандартною схемою виробництва цинку; одночасно обговорені можливі варіанти витягування сірки із залишків від вилуговування при використанні розсівання кеку, флоатації або термічної сублимації.

Таблиця 2.14 – Параметри і показники автоклавного низькотемпературного сірчаноокислого вилуговування цинкових концентратів

| Характеристики | Шеррітт-Гордон | Гінцветмет |
|---|----------------|-------------|
| Параметри вилуговування: | | |
| - температура, К | 380 | 380 |
| - P_{O_2} , МПа | 0,2...0,3 | 0,3...0,4 |
| - Відношення $H_2SO_4:Zn$, моль | 1,0 | 0,95 |
| - Час, години | 3...4 | 6,0...10,0 |
| - Кількість стадій | 1 | 2 |
| Вміст у розчині, г/дм ³ : | | |
| - цинку | 126...130 | 130...140 |
| - міді | н/д | 0,5...1,5 |
| - заліза | 1,6...1,8 | 0,2...7,0 |
| - зокрема Fe(III) | н/д | 0,5...1,0 |
| - кислоти | н/д | 1...2 |
| Вміст у кеку, % | | |
| - цинку | 1,0...2,0 | 0,8...2,0 |
| - заліза | 27...29 | 18...21 |
| - сірки загальної | 70...85 | н/д |
| - сірки елементарної | н/д | н/д |
| - міді | н/д | н/д |
| Витягування у розчин, % | | |
| - цинку | 96...97 | 98,0...98,6 |
| - заліза | н/д | 11...25 |
| - міді | н/д | 60...80 |
| - сірки | н/д | 7...9 |
| Ступінь окислення сульфідної сірки до елементної, % | 70...80 | 60 |

Роботами Гінцветмету підтверджена позитивна роль іонів $Cu(II)$ для прискорення і підвищення витягування цинку, особливо при вилуговуванні високосортних концентратів. Встановлено, що для витягування не менше 98 % Zn доцільно організувати дві стадії протитечійного вилуговування, оскільки при одностадійному вилуговуванні було б потрібно до 12...14 годин для забезпечення вказаного витягування цинку. На першу стадію поступав початковий цинковий концентрат і розчин з II стадії вилуговування. Отримується кек, що містить %: 39...41 Zn ; 1,6...1,8 Cu ; 0,10...0,12 Cd ; 12,5...13,0 Fe ; 38...40 $S_{зар}$. Кек обробляють на II стадії відпрацьованим цинковим електролітом.

Залишок від цієї операції направляють на витягування сірки елементної, свинцю, благородних металів. Розчин містить, г/дм³: 115...120 Zn; 1,5...2,0 Cu; 4...7 Fe (зокрема Fe(II) 2...3); 28...32 H₂SO₄. Його використовують на I стадії вилуговування, а потім направляють у цикл очищення від домішок. При першій стадії вилуговування в розчин витягували 50...75 % In, а талій залишався у кеку; на II стадії витягування індію зросло, а талій на 30...70 % перейшов у розчин. Благородні метали у розчині не виявлені.

Розглянуті можливості дробового використання відпрацьованого електроліту: 70% його об'єму на II стадії вилуговування, а останню його кількість – на I стадії. Організація двох стадій вилуговування дозволила додатково витягнути 2...8% Zn, 4...12% Cd і 13...20% In, а головне — отримати розчини з меншим вмістом кислоти, заліза, сурми, миш'яку, що істотно спрощує їх переробку за стандартною технологією цинкового заводу. Прийняті параметри операції мало відрізняються від тих, що були рекомендовані фахівцями фірми Шеррітт-Гордон (див. табл. 2.14).

В цілому результати, що отримані по варіантах фірми Шеррітт-Гордон і інституту Гінцветмет, як і в періодичному, так і безперервному режимах показали прийнятність традиційних способів (гідролітичний, цементация) для очищення отримуваних розчинів.

Спосіб автоклавного низькотемпературного вилуговування випробувано фірмою "Комінко" на заводі у м. Трейл, та показана можливість окислення до 90% сірки до елементного стану і витягування понад 96% Zn за 6 годин. Аналогічні випробування провела фірма "Дова Майнінг" (Японія) на заводі Ідзіма.

Робилися неодноразові спроби інтенсифікувати спосіб автоклавного низькотемпературного вилуговування. Передбачалося, наприклад, проводити вилуговування при 420...430 К, але при дефіциті кислоти (H₂SO₄:Zn<1,0); через 2 години у розчин витягували до 98 % Zn, при цьому отримували розчини з невисоким вмістом заліза і кислоти. З кеку витягували сірку елементну і отриманий залишок повертали на автоклавное вилуговування. Не дивлячись на добрі результа-

ти, спосіб не отримав розвитку з-за експлуатаційних ускладнень, недостатній гнучкості технології у зв'язку з необхідністю використання проміжної операції відділення сірки. Цікаві результати отримані С.С. Набойченко при вилуговуванні концентрату, заздалегідь підданого механохімічній активації: тривалість операції скорочена у 1,5...2,0 рази, більш помітна роль збільшення тиску кисню, знижена витрата кислоти ($H_2SO_4:Zn=0,9$) з відповідним зменшенням вмісту кислоти (до 3...5 г/дм³) і заліза (до 4,0...4,5 г/дм³) у кінцевому розчині. Це указує на збільшену селективність вилуговування. Проте швидкість відстоювання водної пульпи концентрату, підданого активуванню, знизилася у 3...4 рази, хоча інтенсивність піноутворення і стійкість піни практично не змінилися. Використання механічної активації стримується додатковими підвищеними енерговитратами, а також складністю апаратурного оформлення великотонажного виробництва.

Таким чином, протитечійне сірчаноокисле автоклавне вилуговування у дві стадії при щодо помірних параметрах за 5...6 годин забезпечує пряме витягування у розчин до 98...99 % Zn і Cd кожного, 70...80 % Cu. Можливе попутне витягування сірки і організації гнучкішої схеми її використання. Автоклавне сірчаноокисле вилуговування концентратів рентабельніше, ніж технологія "випал - вилуговування".

Проте з-за тривалості операції вилуговування автоклавне відділення громіздке і, як наслідок, підвищені капітальні витрати при організації великотонажного виробництва. У зв'язку з розробкою високотемпературного режиму вилуговування актуальність і інтерес до дослідження низькотемпературного процесу зменшилися.

2.5.4.4.2 Високотемпературне вилуговування

Спосіб високотемпературного (415...430 К) сірчаноокислового вилуговування цинкових концентратів розроблено, відпрацьовано і впроваджено у промислову практику на двох підприємствах фірмою "Шеррітт-Гордон" у 70-их та 80-их роках ХХ віку.

Порівняно з даними про поведінку супутніх елементів при низькотемпературному процесі для високотемпературного є характерним більше витягування цинку (на 2...3%) і кадмію (на 4...5%), менший (у 2...5 разів) вміст у розчинах сурми, миш'яку, нікелю, заліза, кобальту. У обох варіантах свинець, золото, срібло та компоненти порожньої породи концентруються у нерозчинному залишку. Високотемпературне вилуговування цинкового концентрату порівняно з низькотемпературним має наступні переваги:

- тривалість процесу скорочується у 2,0...2,5 рази (2,0...2,5 годин);
- менше у 2 рази кінцевий вміст кислоти і заліза в розчинах;
- нижче витрати кислоти ($H_2SO_4:Zn$ знижується з 1,0 до 0,9);
- більше селективність вилуговування цинку щодо заліза;
- забезпечується стійкий температурний режим, процес автотермічний з першої години вилуговування.

Результати досліджень фірм "Шеррітт-Гордон" і "Комінко" у напівпромисловому масштабі по автоклавному високотемпературному вилуговуванню цинкових концентратів наведені у табл. 2.15.

Таблиця 2.15 – Показники вилуговування відпрацьованим електролітом ($H_2SO_4=140...160$ г/дм³; $H_2SO_4:Zn=1,1...1,2$; $P_{O_2}=0,4...0,6$ МПа; $T=420...430$ К)

| Вміст у концентраті, % | | | | Вміст у розчині, г/дм ³ | | Витягування у розчин, % | | Ступінь утворення, % |
|---------------------------|------|------|------------------|---------------------------------------|------|----------------------------|------|-------------------------|
| Zn | Cu | Fe | S _{ЗАГ} | H ₂ SO ₄ | Fe | Zn | Cu | |
| 22,7 | 2,5 | 28,6 | 35,5 | 14,0 | 41,0 | 91,1 | 46,0 | 48 |
| 38,8 | 1,7 | 18,2 | 34,1 | 11,4 | 7,2 | 96,5 | 68,0 | 69 |
| 45,1 | 1,8 | 14,5 | 35,0 | 15,8 | 3,3 | 96,5 | 76,0 | 77 |
| 45,8 | 0,6 | 14,1 | 33,9 | 11,4 | 2,0 | 98,7 | 48,6 | 51 |
| 47,3 | 2,2 | 13,2 | 32,8 | 17,5 | 3,1 | 94,6 | 60,7 | – |
| 47,5 | 0,1 | 11,4 | 30,6 | 10,4 | 1,7 | 96,6 | – | 90 |
| 47,7 | 1,4 | 13,3 | 33,4 | 14,2 | 4,1 | 97,6 | 68,0 | 70 |
| 52,6 | 0,1 | 9,9 | 32,6 | 13,8 | 1,1 | 97,7 | 84,0 | 96 |
| 56,6 | 0,02 | 4,2 | 32,6 | 11,7 | 1,7 | 98,8 | – | 69 |

В результаті випробувань при одностадійному вилуговуванні різноманітних по складу концентратів встановлено наступне:

- витягування у розчин не менше 97% Zn, 98 % Cd, 68 % Cu, до 12% Fe;
- ступінь окислення сульфідної сірки до елементної 75...80 %, до сульфатної 5...10%;
- розчин містить до 170 г/дм³ Zn, 15...20 г/дм³ H₂SO₄, 5...7 г/дм³ Fe.

Вилуговування у дві стадії забезпечило витягування у розчин до 98,5 % Zn. Відстоювання пульпи погане. При введенні 170...230 г/т флокулянту Percol 351 швидкість відстоювання склала 0,151 м/хвил, і досягнута питома площа згущування 0,2 м²/(т на добу). При цьому вміст твердого у верхньому зливі через 5 хвилин не більше 0,02 %.

Перша промислова установка переробки цинкових концентратів на заводі в м. Трейл включає п'ять відділень: підготовки концентрату, підготовки розчину для вилуговування, автоклавне вилуговування, розвантаження пульпи і рекуперації вторинного тепла, витягування сірки. Цинковий концентрат поступає із збагачувальної фабрики Салліван і розвантажується в 300-т бункер. Усереднений хімічний склад концентрату, %: 45...49 Zn, 11...16 Fe, 4...6 Pb, 0,1...1,5 Cu, 32...34 S_{заг}. Він представлений сфалеритом (67 %), марматитом (10 %), піритом (14 %), халькопіритом, галенітом (0,4 %). Крупність на 90...98 % фракції –44 мкм.

Вилуговування проводять у двох- та чотирьохкамерних горизонтальних автоклавах діаметром 3,2 м, завдовжки 15,2 м, робочим об'ємом 100 м³. На рис. 2.56 наведена схема чотирьохкамерного автоклаву.

Корпус автоклаву виготовлений з конструкційної сталі, футерован свинцем, шаром азбесту і кислототривкої цеглини. З такої цеглини виготовлені і перегородки. Деталі автоклаву виготовлені з титану, високолегованих сталей, полімерних матеріалів. Пульпа перетікає у сусіднє відділення через два отвори у перегородці.

Автоклави розташовані послідовно. У кожному відділенні встановлена турбінна мішалка, що забезпечує ефективну аерацію і однорідну щільність пульпи. Потужність електроприводу мішалки 75 кВт. Здійснюється контроль температури, відбір проб, введення кисню в кожне відділення. У безперервному режимі в автоклав подають відпрацьований електроліт, підігрітий до 70 °С і пульпу концентрату. За рахунок тепла окислювальних реакцій в автоклаві встановлюється і підтримується температура 420...430 К без додаткового підігріву.

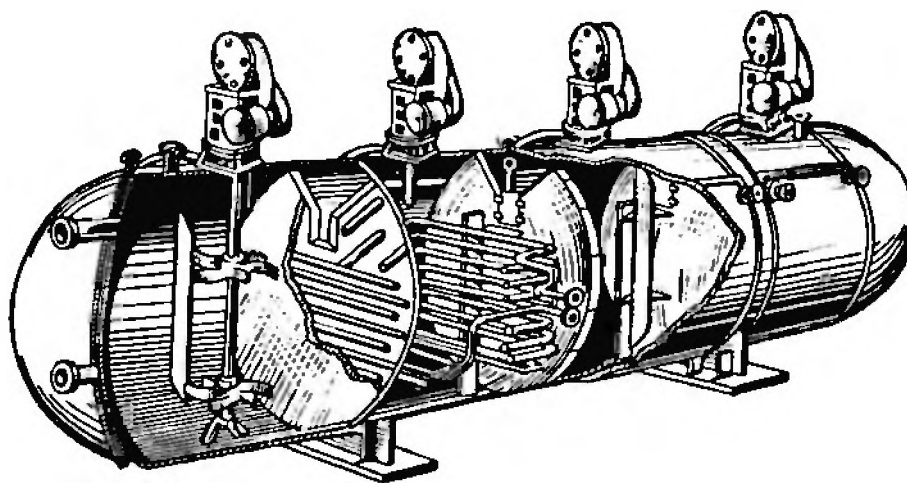


Рисунок 2.56 – Горизонтальний чотирьохкамерний автоклав з механічним перемішуванням пульпи у кожній камері

У автоклав нагнітають технічний кисень для створення $P_{O_2} = 0,6 \dots 0,7$ МПа. Загальний тиск у автоклаві 1,3 МПа. Невелику частку газу випускають з першої камери автоклаву для запобігання накопичення інертних газів - домішок у технічному кисні. Датчик рівня пульпи встановлений в четвертій камері автоклаву. Відношення $H_2SO_4:Zn$ підтримується на рівні 1,1. Ступінь використання кисню 90 %, тривалість перебування пульпи у автоклаві 1,5...1,8 годин.

Один автоклав забезпечує продуктивність до 180 т цинку на добу. У розчин витягується 97 % Zn, 98 % Cd, 68 % Cu, 12 % Fe. Ступінь окислення сірки сульфідної до елементної 75...80%, до сульфатної – 5...10%. У першому відділенні автоклаву витягується 84...89% Zn, у другому 8...11 %, у третьому 1,4...1,7%, у четвертому 0,5...0,9 %.

Процес вилуговування - екзотермічний, тому при необхідності у другу камеру автоклаву закачують відпрацьований цинковий електродит, кількість якого визначають з урахуванням не тільки теплового, але і матеріального балансів. Пульпа з автоклаву проходить послідовно перший самовипарник (розширювальна судина), який працює при контрольованому тиску (0,7 МПа). У другому самовипарнику тиск знижують до атмосферного. Такий режим охолодження пульпи необхідний для формування гранул необхідної крупності.

При розвантаженні пульпи з автоклава знижують тиск до атмосферного, відокремлюють паро-газову фазу і утилізують її тепло. За рахунок випаровування води об'єм пульпи зменшується на 7...8 %. У самовипарниках контролюють тиск, температуру, рівень пульпи, склад газової фази. Тепло парогазової фази використовують в теплообміннику для підігріву розчину, що подається у автоклав.

Технологічна схема відділення виробництва сірки припускає варіанти із застосуванням реактора для виплавки сірки і без нього. Реактор для виплавки сірки представляє вертикальну циліндрову судину діаметром 2,7 м з конічним днищем, в якому для прискорення коалесценції сірки працює донна мішалка. У апараті підтримується тиск, рівний тиску в автоклаві. Рівень розділу фаз "розплав сірки - водна пульпа" підтримують постійним, регулюванням швидкості випуску розплаву сірки, який поступає в окремий 100-т реактор.

Цей реактор виготовлений із залізобетону, футерований кислототривкою цеглиною і обігривається за допомогою парових змішувачів. У нім відбувається випаровування води. Розплав сірки перекачують у 250-т ємності з мішалками, де кислоту нейтралізують вапном. Сюди ж подають зневоднений сірчаний концентрат, виділений при обробці флотацією оксидно-сіро-сульфідного залишку від вилуговування. Розплав сірки двічі на добу фільтрують на фільтр-пресі. Це періодичний процес - тривалість циклу 1 година. Отримувана елементна сірка містить 99,9 % S і відливається в блоки. Залишок на фільтрі представлений не окисленими сульфідами і містить до 40 % S, його направляють на випал разом з цинковим концентратом.

Пульпу, що містить розчин сульфатів металів і оксидно-сіро-сульфідний залишок, охолоджують до 350 К, внаслідок чого сірка елементна твердне і перетворюється з аморфного стану у моноклінну модифікацію. Пульпу направляють на розділення флотацією, яке включає основну, контрольну флотації і перечищення. На кожній стадії встановлені по дві флотаційні камери. Пінний продукт згущують, зневоднюють на барабанному вакуум-фільтрі, промивають і направляють на виплавку сірки. Хвости, представлені пульпою сульфатів

металів і плюмбоярозітним кеком, направляють у цикл цинкового виробництва.

По другому, спрощеному варіанту, автоклавну пульпу після розширювальної судини, пропускають через гідроциклон, верхній злив якого направляють у огарковий цикл цинкового виробництва, а нижній - на розділення флотацією і виплавку сірки раніше описаним способом. З гарячої пульпи флотацією витягують не менше 92...95 % S. Із застосуванням гідроциклонів не тільки зменшується навантаження на вузол флотації, але і підвищується витягання сірки, скорочується її забруднення ярозитом майже в два рази. Верхній злив містить 2,0 % Zn; 11,5 % Pb; 15,5 % Fe; 33,5 % S. Нижній злив містить 1,6 % Zn; 3,0 Pb; 4,4 Fe; 71,5 S.

При автоклавному варіанті виділення елементної сірки спостерігали іноді сповільнену коалесценцію крапельок сірки, підвищене забруднення її, що збільшувало в'язкість розплаву і утрудняло його випуск. Проте в цьому випадку витягання сірки в товарний продукт підвищено на 4 %; виходить чистіша сірка; не потрібна водна промивка і, як наслідок, виключається розбавлення цинкового розчину; зменшена витрата пари у зв'язку з непотрібністю сушки концентрату флотації і його розплавлення. Аналогічна технологія упроваджена фірмою "Кідд Крик Майнз" на заводі у м. Тімменз. Потужність автоклавної установки 18 тис.т цинку на рік (або 105 т на добу концентрату. Початковий концентрат без додріблення піддають одностадійному вилуговуванню практично при тих же параметрах, що і на заводі в м. Трейл, але використовують вищий тиск кисню – до 1,0...1,2 МПа.

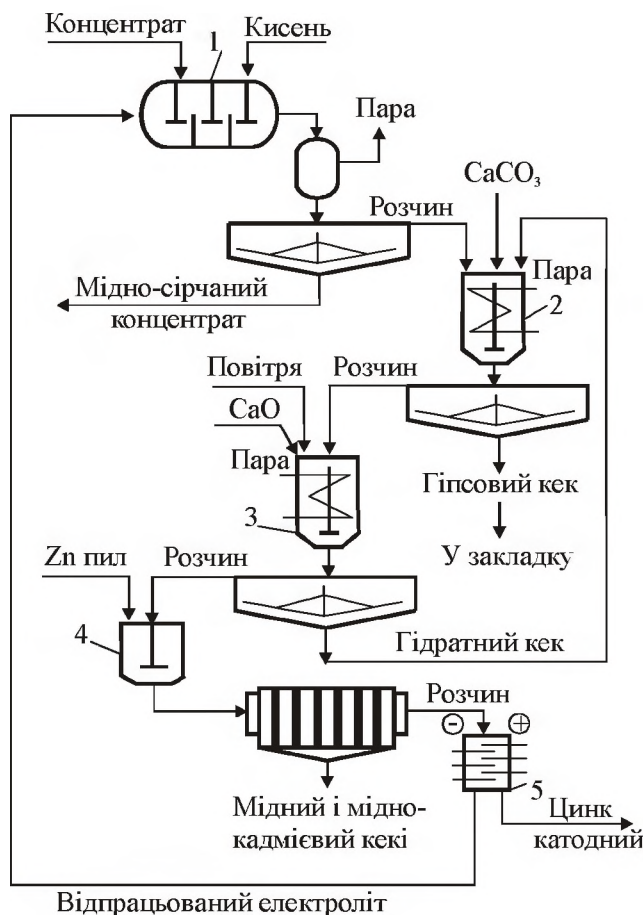
2.5.4.4.3 Автоклавна технологія ВНІЦВЕТМЕТ

У інституті ВНІЦВЕТМЕТ (м. Усть-Каменогорськ, Казахстан) розроблена технологія переробки цинкових і колективних мідно-цинкових концентратів, в основі якої лежить вилуговування в автоклаві. Апаратурно – технологічна схема процесу представлена на рис. 2.57. Технологія забезпечує екологічну безпеку, маловідходність і високе витягування металів (табл. 2.16).

Процес використовується ТОО «Корпорація Казахмис» для переробки цинкових концентратів (цинку – 43 %, міді – 3,2 %, заліза – 10,6 %, срібла – 95 г/т) на цинковому заводі з проектною продуктивністю 100 тис. т цинку на рік і для переробки колективних мідно-цинкових концентратів (цинку – 20 %, міді – 7,6 %, заліза – 22 %, срібла – 140 г/т).

Таблиця 2.16 – Витягування металів в технології ВНІЦВЕТМЕТ

| Витягування, % | Цинкові концентрати | Колективні мідно-цинкові концентрати |
|----------------------|---------------------|--------------------------------------|
| Цинку у метал | 95...97 | 90...92 |
| Міді у напівпродукти | 75...80 | 92...95 |



1 – автоклавне вилуговування; 2 – попередня нейтралізація і очищення від заліза; 3 – гідролітичне очищення; 4 – комплексне очищення; 5 – електроліз

Рисунок 2.57 – Апаратурно-технологічна схема переробки цинкових концентратів ВНІЦВЕТМЕТ

2.5.5 Технологія Альбїон

Технологія Альбїон (Albion Process) була розроблена компанією MIM Holdings (в даний час Xstrata Plc) у 1993 році для переробки концентратів, отриманих з упорних руд кольорових і дорогоцінних металів. Технологія запатентована по усьому світу. Особливістю цієї технології є включення у схему виробництва горизонтального бісерного млина IsaMill (рис. 2.58) для отримання активованого тонкоподрібненого концентрату при щодо невисоких питомих витратах енергії. Потім цей тонкоподрібнений матеріал вилуговується при атмосферному тиску в звичайних агітаційних чанах.

Завдяки простоті технологічної схеми капітальні витрати на будівництво фабрики за технологією Альбїон можуть бути значно нижче, ніж для порівняної фабрики бактерійного або автоклавного вилуговування.



Рисунок 2.58 – Млин IsaMill M300, який встановлений на підприємстві Компанії Lonmin, Південна Африка

Ключовою стадією в технології Альбїон є надтонке подрібнення. Процес такого подрібнення приводить до високого ступеня деформації, що вноситься до кристалічної решітки. В результаті, кількість поверхневих розривів зерен і дефектів кристалічної решітки зростає по величині на декілька порядків по відношенню до мінералів, що неподрібнені. Збільшення кількості дефектів кристалічної решітки «активує» мінерал, сприяючи вилуговуванню.

Завдяки різкому збільшенню площі поверхні мінералу зростає також і глибина вилуговування. За рахунок надтонкого подрібнення також зводиться до мінімуму пасивація мінеральної поверхні продуктами вилуговування на основі сірки. Зазвичай осідання, що утворюються на поверхні мінералу, що вилуговують, поволі пасивують мінерал, запобігаючи доступу хімічних реагентів до його поверхні. Пасивація зазвичай закінчується, коли товщина шару осадів досягає 2...3 мікрон. Надтонке подрібнення мінералу до крупності 80 % класу дрібніше 8...12 мікрон усуває пасивацію, оскільки оброблюваний мінерал руйнується до того, як шар осаду стає достатнім для пасивації. Стадія окислювального вилуговування здійснюється в агітаційних чанах, які експлуатуються при атмосферному тиску. Для сприяння окисленню в реакційну пульпу вводиться кисень. Вилуговування відбувається автотермічно, тобто таким чином, що температура реакційної пульпи задається кількістю тепла, що вивільняється у процесі реакції вилуговування. Тепло із зовнішніх джерел в реакційну ємність не поступає. Температура регулюється за рахунок витрати кисню, що додається, і щільності реакційної пульпи. Дві принципові схеми витягання цинку з концентратів з використанням технології Альбїон представлені на рис. 2.59 та рис. 2.60.

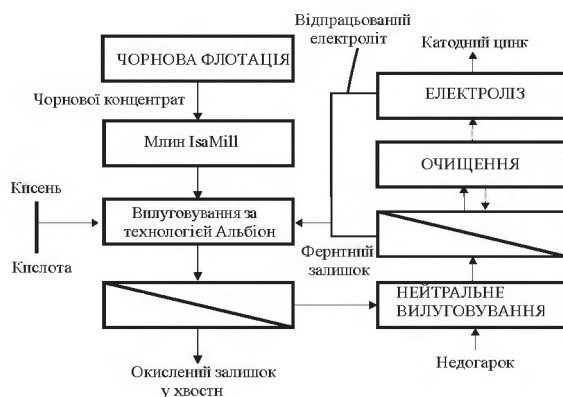


Рисунок 2.59 – Принципова схема переробки цинкових концентратів за технологією Альбїон з операціями випалу і вилуговування

За кожною схемою тонкоподрібнений концентрат вилуговують у відпрацьованому електроліті з цеху електролізу. Для сприяння вилуговуванню в агітаційні чани подають кисень. Потім реакційну пульпу,

що містить цинк і залізо, нейтралізують для контролю вмісту заліза і кислоти перед звичайним очищенням цинковим пилом і електролізом.

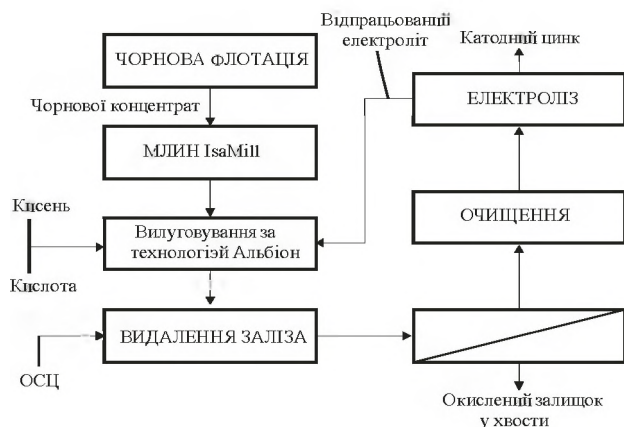


Рисунок 2.60 – Принципова схема технології Альбїон для прямого вилуговування цинкових концентратів

Стадія нейтралізації може здійснюватися у формі звичайного нейтрального вилуговування, як показано на рис. 2.59, коли реакційна пульпа з процесу окислювального вилуговування нейтралізується, контактуючи з цинковим недогарком. За цим способом залишок від нейтрального вилуговування потім згущують і повертають у цикл окислювального вилуговування для витягання цинку з феритів.

В цілому, таку технологічну схему застосовують там, де вилуговування за технологією Альбїон є розширенням існуючого виробництва. За відсутності обпалювальної печі нейтралізація може здійснюватися з використанням основного сульфату цинку, який отримують в циклі очищення оборотного розчину (див. рис. 2.60).

За даним способом процес нейтралізації здійснюють у дві стадії, з поверненням залишку від другої стадії нейтралізації у процес вилуговування в цілях зниження втрат цинку.

Технологія Альбїон нечутлива до якості концентрату і дозволяє переробляти низькоякісні і забруднені концентрати з високим вмістом заліза, міді і свинцю, які неможливо переробити за технологією з випалом. Крім того, здатність переробляти низькоякісні концентрати забезпечує можливість підвищення витягування цинку в циклі флотації, а також спрощення схеми флотації.

Млин IsaMill можна встановити усередині циклу флотації для забезпечення, при необхідності, кращого розкриття мінералів і технологічної гнучкості, або використовувати для подрібнення кінцевого концентрату флотації. В даний час, для підвищення якості концентрату і витягання, Xstrata експлуатує на своїх цинкових підприємствах 14 млинів IsaMill. Звичайне витягування цинку в циклі вилуговування за технологією Альбїон складає 97...99 %. Завдяки простоті схеми вилуговування, капітальні витрати по фабриці вилуговування невеликі в порівнянні із звичайними схемами випалу -вилуговування і автоклавного вилуговування. Розглянемо хімізм процесів, що протікають при вилуговуванні за технологією Альбїон. Основним мінералом, що містить цинк і знаходиться у більшості цинкових концентратів, є сфалерит, і вилуговування його відбувається через окислення тривалентним залізом. Основна реакція вилуговування за технологією Альбїон для сфалериту:



Зазвичай більше 90 % сульфідної сірки в сфалерите переходить в залишок від вилуговування у вигляді елементарної сірки. У циклі вилуговування за технологією Альбїон галеніт швидко окислюється з утворенням елементарної сірки по реакції:



В умовах гарячого кислого середовища, що має місце в голові циклу, ферити швидко руйнуються по реакції:



Ферити можуть служити важливим джерелом заліза для циклу окислювального вилуговування. У циклі вилуговування відбуватиметься розчинення піриту, проте в цілому значне окислення піриту не спостерігатиметься до тих пір, поки не буде окислена велика частина мінералів цинку. Основною реакцією вилуговування піриту є:



Вилуговування за технологією Альбїон здійснюється тривалентним залізом, при якому воно постійно регенерується за рахунок реакції з розчиненим в розчині киснем. Газоподібний кисень вводиться вдуванням в пульпу. Реакцією регенерації двовалентного заліза є:



При будь-якому кислотному вилуговуванні цинкового концентрату з залізовмісних мінералів, таких як ферити і пірит, вивільняється залізо. Залізо також часто присутнє у вигляді твердого розчину усередині матриці сфалериту. Тривалентне залізо грає важливу роль у процесі вилуговування, проте для запобігання надмірному накопиченню заліза в циркулюючому робочому розчині необхідна операція контролю. Метод контролю вмісту заліза за технологією Альбїон вибирається залежно від типу вживаної схеми. Якщо вилуговування застосовують у схемі «випал – вилуговування», велика частина заліза відділятиметься на стадії осадження ярозиту з видаленням заліза, що залишилося, на стадії нейтрального вилуговування. Основною реакцією осадження заліза у вигляді ярозиту є:



Там, де вилуговування застосовують як самостійний процес, найбільш переважним методом виділення заліза є осадження у формі гетиту. Температура у кінці вилуговування за технологією Альбїон зазвичай 80...90 °С і є ідеальною для осадження гетиту. На виході вилуговування пульпу нейтралізують основним сульфатом цинку до рН = 4,0...4,5, а тривалість перебування у циклі осадження гетиту регулюють так, щоб фоновий рівень вмісту тривалентного заліза у безперервно поповнюваному циклі складав менше 1 г/л.

Втрати цинку з осадом гетиту складають 1...3 %, проте вони можуть бути значно знижені при правильній організації циклу осадження гетиту. Показники осадження і фільтрації гетитового осаду зазвичай високі. Цикл осадження гетиту працює з рециркуляцією у голову процесу 300...600 % згущеного гетитового продукту, як дже-

рела зародків кристалізації. Основною реакцією осадження заліза у вигляді гетиту є:



Основний сульфат цинку, який використовують на стадії осадження гетиту, отримують в цеху очищення оборотного розчину, де збагачений цинком розчин нейтралізується з отриманням водного оборотного розчину. Вміст заліза у розчині після його видалення зазвичай підтримують на рівні 8...10 ppm. Нейтралізовану реакційну пульпу згущують з подальшою фільтрацією пісків згущувача. Об'єднані фільтрат, злив згущувача і промивні води з фільтрів поступають у операцію очищення розчину цинковим пилом, яка передує електролізу цинку. Водний баланс схеми підтримують за рахунок оборотного робочого розчину або за рахунок рідини від промивання кеку фільтрації, або поєднанням обох методів. Оборотний розчин нейтралізують вапняком з утворенням основного сульфату цинку, який повертають у процес для нейтралізації.

2.5.6 Технологія Оутотек

Компанія Оутотек (Outotec) утворена у кінці ХХ століття відділенням від крупних всесвітньо відомих металургійних компаній Lurgi Metallurgie і Outokumpu. На даний час Оутотек є ведучою світовою компанією у гірничо-збагачувальній і металургійній галузях промисловості. Технологічна схема переробки цинкових концентратів за способом Оутотек приведена на рис. 2.61. Основні виробничі операції цієї схеми здійснюються по ланцюжку: випал – вилуговування – очистка розчинів і витягування металів – рідинна екстракція Оутотек V-SF – електроосадження – відливка. Технологія випалу компанії Оутотек характеризується низькими експлуатаційними витратами, мінімальними відходами виробництва, безпечним і простим обслуговуванням при безперебійності у роботі і з виробництвом корисної побічної продукції - пари і сірчаної кислоти. Щодо твердої, рідкої і газо-

подібної продукції або викидів передбачаються строгі правила і норми з охорони довкілля.

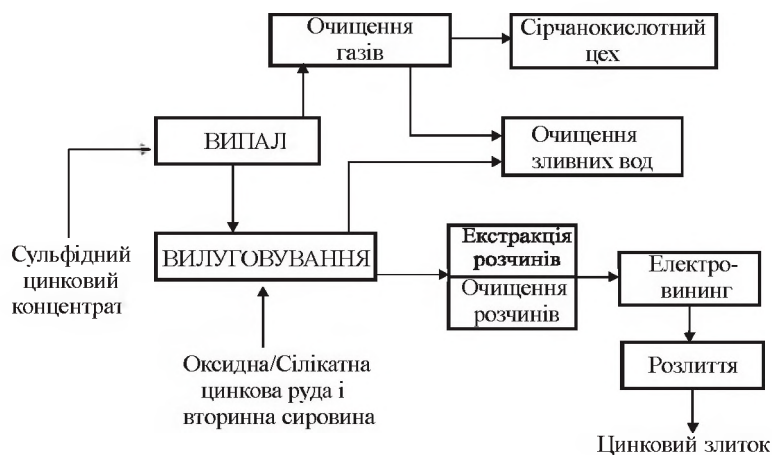


Рисунок 2.61 – Технологічна схема переробки цинкових концентратів за способом компанії Оутотек

Обпалювальні печі виготовляються з площею поду від 12 до 123 м². Залежно від характеристики сировини, обпалювальна піч працює з продуктивністю 15000...300000 тонн цинку на рік.

Для стабільного утворення псевдо-зрідженого шару автоматично регулюється подача повітря вентилятором високого тиску. Гази виходять з печі при температурі 800...975 °С, при цьому об'ємна частка SO₂ складає приблизно 10 %. Гарячий потік запилених газів на виході з печі витягується вентилятором у котел-утилізатор. У котлі газу охолоджуються приблизно до 350 °С перед входом в гарячий електростатичний осаджувач (ESP).

Компанією Оутотек розроблені варіанти технологічних процесів вилуговування, які підходять для переробки різних видів сировини:

- цинкового недогарку;
- цинкових сульфідних концентратів;
- цинкових концентратів з високим вмістом сілікатів;
- вторинних матеріалів, в т.ч. електропічного пилу (EAF dusts).

Варіанти прямого атмосферного вилуговування цинкової сировини приведені на схемі (рис.2.62).

Залізо можна видалити в найтехнологічнішому процесі у вигляді йрозиу або гетиту. При цьому осад має низький вміст цинку і висо-

кий вміст заліза. В ході осадження заліза важливо забезпечити можливість здійснення контролю над умовами технологічного процесу для отримання заліза в необхідному складі. В основному це здійснюється шляхом оптимізації процесу окислення заліза і швидкості осадження, і відповідно, шляхом оптимізації роботи реакторів. Найбільш висока ефективність використання кислоти забезпечується за допомогою новітніх технологій по перемішуванню.

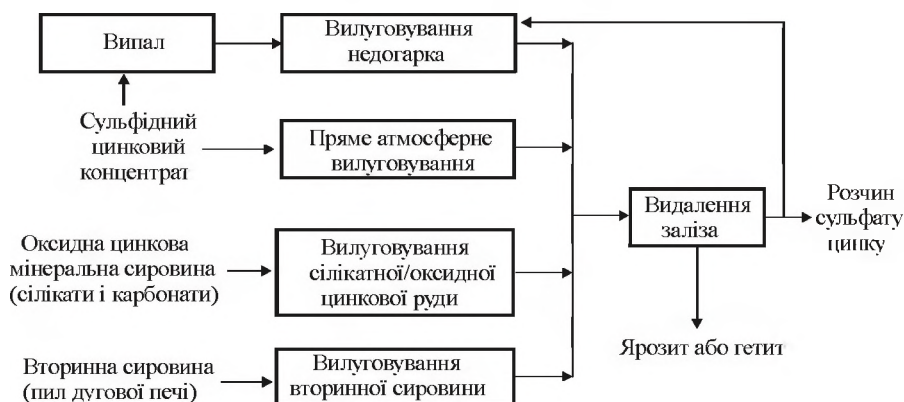


Рисунок 2.62 – Варіанти технології вилугування цинку з видаленням заліза

В ході вилугування, окрім заліза, необхідне видалення також інших вилужених металевих складових, з більш нижчою хімічною активністю, ніж цинк, в т.ч. мідь, кобальт, нікель, кадмій. У технології Оутотек передбачено процес очищення таким чином, що для видалення кобальту і нікелю використовується або миш'як, або сурма (рис. 2.63). Крім того, процеси, що застосовують миш'як або сурму, можна комбінувати з процесом по видаленню хлоридів.

Хімічно технологічний процес по очищенню розчинів на основі миш'яку був розроблений ще в початку 1970-х років. Технологічний процес з використанням миш'яку або сурми є трьохетапним, і складається з видалення міді і кобальту і окремого видалення кобальту і нікелю з подальшим очищенням розчинів. Кобальт і нікель осаджують за допомогою миш'яку (сурми) і цинкового порошку.

На основі досвіду, накопиченого компанією Оутотек, технологічний процес з використанням миш'яку має певні вигоди у порівнянні

з технологічним процесом, що використовує сурму, в т.ч. зменшується витрата цинкового порошку, і виходить чистіший кінцевий розчин.

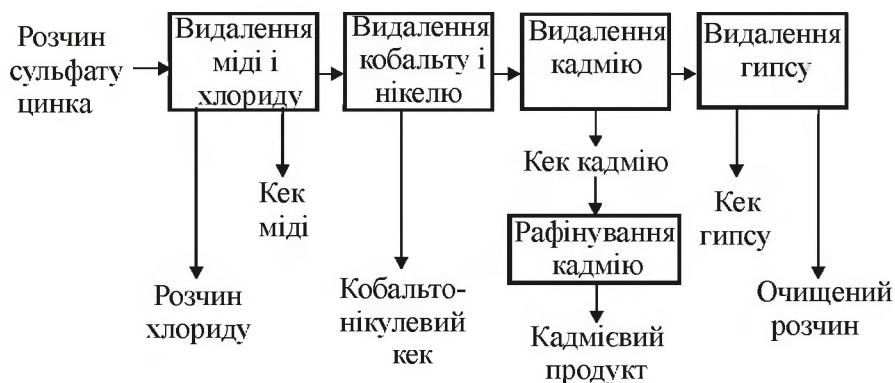


Рисунок 2.63 – Схема технологічного процесу очищення розчинів з видаленням кобальту і нікелю за допомогою миш'яку

Спеціальним технічним рішенням для видалення металів з різних розчинів, що утворюються у технологічному процесі, є технологічний процес компанії Оутотек по нейтралізації вапняним молоком (рис. 2.64). Метали з розчину осідають у вигляді гідроксидів, а вапно – кристалізованого гіпсу. У процесі нейтралізації контролюється рН і режим перемішування. При цьому зменшується прилипання частинок гіпсу до реактора нейтралізації або до трубопроводів. Забезпечуються оптимальний розподіл частинок, швидкий процес освітлювання і хороші фільтрувальні характеристики твердого, що видаляється. Перемішування в реакторах ОКТОР і процес розділення твердого від рідкого в згущувачах SUPAFLO забезпечують оптимізацію технологічного процесу. Процес обробки стічних вод забезпечує повноцінне їх очищення.

Рідинна екстракція пропонує альтернативу для очищення розчинів. Даний процес відмінно підходить для сировини з високим вмістом хлоридів і фторидів, наприклад, для пилу з дугової електропечі.

Також рідинна екстракція підходить для сировини, що вимагає підвищення концентрації цинку в розчині від вилуговування перед електроосадженням. Після очищення від заліза, міді, кобальту, нікелю, кадмію багатий розчин вилуговування поступає на стадію рідинної екстракції, де проводиться концентрація і очищення розчину. По-

тім чистий електроліт використовується у електроосадженні для виробництва високоякісної металевої продукції, як за хімічними, так і за фізичними характеристиками.

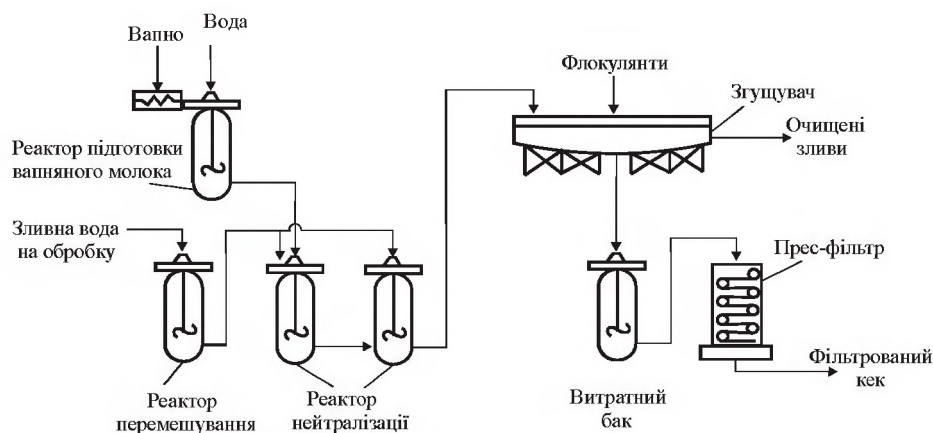


Рисунок 2.64 – Апаратурно-технологічна схема нейтралізації розчинів компанії Оутотек

Основна перевага технології рідинної екстракції Оутотек VSF полягає в мінімальному розмірі віднесення без зниження швидкості реакції і осадження. Компанією розроблений відстійник, який разом з новітньою технологією VSF для перекачування і перемішування забезпечує високу питому пропускну спроможність з низьким рівнем віднесення. Можна досягти пропускну спроможності 6000...7000 м³/годину на ланцюг апаратів. Розробка пікетних бар'єрів DDG допускає знаходження товстого і щільного шару дисперсії в передній частині відстійника. Дана смуга дисперсії фільтрує дрібні краплі і забезпечує низький рівень віднесення.

Мідь є основним металом, для якого підходить технологія рідинної екстракції VSF. Причому, технологію рідинної екстракції компанії Оутотек можна застосовувати як для вилуговування міді в баках, так і після купчастого вилуговування. У технології екстракції VSF здійснено складне в технічному плані завдання екстракції кобальту і нікелю. У цеху рідинної екстракції, де проводиться екстракція кобальту і нікелю, можливе витягання цілого ряду металів - домішок, як наприклад Fe, Al, Cd, Cu, Ca, Mn, Mg. Технологію VSF також успішно застосовують у рідинній екстракції цинку, коли він присутній як домішка. На цинковому заводі таку екстракцію можна застосовувати для

очищення розчину з високим вмістом хлоридів і фтори дів. Усі метали, для яких існує реагент для екстракції, можуть витягуватися за допомогою технології рідинної екстракції VSF. Наприклад, вона успішно застосовується для молібдену і ренію. Також вона повністю застосовна для ванадію і урану.

Електроекстракція (електроосадження, електровиннинг) цинку компанії Оутотек – високоавтоматизований процес. Система управління матеріалами, таке устаткування як катодоздиральні машини, машини для промивання і правки анодів, технологічні крани цеху електролізу, забезпечує безпечний потік матеріалів і плавне вивантаження катодів з ванн з мінімальним застосуванням ручної праці.

Інформаційна система цеху електролізу (TIMS) є новою і сучасною системою збору даних, видачами звітів і управління системою по комплексному управлінню цехом електролізу. Розливний цех складається з трьох відділень: плавки і розливання, обробки дросу, виробництва цинкового пилу. У відділенні плавки і розливання отримують цинкові чушки або крупні злитки. Розплавлений цинк можна також легувати в котельній печі для отримання спеціальної кінцевої продукції. Дрос, що утворюється в результаті окислення і хімічних реакцій на поверхні ванни розплаву, переробляється у спеціальному відділенні. Цинковий пил, що використовується в процесі очищення розчинів, і порошок гранулюється з чистого цинкового розплаву. Цинкові катоди розплавляють в індукційних печах. Розплав подається в розливні машини, де заливається у виливниці. Кінцевою продукцією є чушки вагою 25 кг або крупні злитки вагою 1...2 тони. На машині чушки цинку обв'язують в пакети масою близько 1 тонни, готові до відвантаження. Крупні злитки, що остигнули, зважуються і маркуються друкарською фарбою, стійкою до високої температури. Безпомилкове управління технологічним процесом з використанням автоматизованих систем управління (АСУТП) Automation System забезпечує оптимальну роботу устаткування, зменшення споживання витратних матеріалів і хімічних реагентів, а також повне управління такими змінними, як рівень домішок, температура технологічного процесу і баланси компонентів. При цьому всі вищеперелічені переваги досягаються легко і зручно, покращуючи безпеку експлуатації, устаткування, навколишнього середовища і персоналу.

2.6 Пірометалургійне одержання цинку

У пірометалургійній схемі технології одержання цинку (див. рис. 2.19) для відновлення цинку з огарку використовують вуглецевий відновник, зазвичай кокс. Головна мета цього процесу – відокремити цинк від супутніх йому компонентів за рахунок його високій летючості з отриманням максимально можливих техніко-економічних показників. Суть процесу полягає у тому, що в умовах вуглетермічного відновлення відбувається виборча дистиляція цинку, який сублімує у вигляді пари. Парогазову фазу виводять із зони дистиляції і конденсують цинк. Якщо при цьому в газовій фазі зберігається достатньо висока концентрація CO або конденсація цинку здійснюється достатньо швидко для запобігання окисненню пари цинку, то конденсується рідкий метал.

Вуглетермічному відновленню з дистиляцією і конденсацією металевого цинку піддають агломерований цинковий огарок з високим вмістом цинку - до 62 % і більше. Для цього можна використовувати різні агрегати: горизонтальні і вертикальні реторти, шахтні і електротермічні печі. Усі агрегати мають у комплексі конденсатори. Дистиляцію цинку проводять при 1100...1400 °C і при високих P_{CO} у газовій фазі. Історично першим пірометалургійним способом була дистиляцію цинку у горизонтальних ретортах. Цей процес був періодичним, і зараз не використовується з-за низької конкурентоспроможності. В інших перерахованих агрегатах дистиляцію ведуть у безперервному режимі.

Створити умови для конденсації металевого цинку досить складно. Робити це має сенс лише при відновленні цинку з багатих по цинку окислених матеріалів, яким є огарок цинкового концентрату. Для бідних за цинком матеріалів, якими є окислені цинкові руди, цинкові кеки, шлаки та ін. конденсацію відігнаного цинку ведуть в окислювальних умовах. Отримані при цьому возгони оксиду цинку переробляють методами, що описані у розділі 2.5.1.8, або використовують як технічний оксид цинку.

Пірометалургійна переробка цинкових кеків у СНГ, Польщі, Болгарії, Японії в основному проводиться методом вельцювання, тоді як в практиці інших країн цинкові кеки вводять в шихту свин-

цевої агломерації, з подальшим фьюмінгуванням цинквмістних шлаків, що утворюються при шахтній плавці.

2.6.1 Хімізм відновлення окислених цинкових матеріалів

Для відновлення окислених цинкових матеріалів характерне трифазне протікання процесів і індивідуальна поведінка окремих фаз. У агломерованому огарку цинк знаходиться у формі цинкіту ZnO , ферофранклініту $(Zn, Fe)Fe_2O_4$, залістого виллеміту $(Zn, Fe)_2SiO_4$. У агломератах для шахтної плавки містяться значні кількості свинцю у формі силікатного свинцевого скла і може бути у невеликій кількості ферит свинцю $PbO_{6-y} \cdot Fe_2O_3$, де $y < 1$, як достатньо термічно стійкий.

У кеках цинк головним чином представлений феритом $ZnFe_2O_4$ і у малому ступені сульфідом ZnS і сульфатом $ZnSO_4$. Свинець знаходиться у вигляді основного сульфату $PbSO_4$ і в малому ступені - сульфїду; мідь і кадмій - головним чином у феритах; залізо - у формі феритів, магнетиту Fe_3O_4 , аморфного основного сульфату $2Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot nH_2O$, гематиту $\alpha-Fe_2O_3$.

У твердих цинквмістних шлаках цинк знаходиться у формі ферофранклініту, цинкового мелїліту $[Ca(Zn, Fe^{2+}, Mg)]_2 \cdot Si_2O_7$ і у малій залістості виллеміту.

Розглянемо перетворення, що відбуваються у відновних умовах з фазами, що містять цинк.

Оксид цинку важко відновлюється, і для цього потрібні високі значення P_{CO} і t , при яких процес йде по реакції



Ферит цинку стійкий до дисоціації на повітрі до $1400^\circ C$. Його відновлення починається при $650 \dots 750^\circ C$ виділенням ZnO в самостійну фазу і утворенням $(Zn, Fe)O \cdot Fe_2O_3$. Далі цинквмістний магнетит відновлюється до вюстїту.

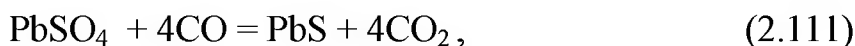
При температурах вище $900^\circ C$ відновлення $ZnFe_2O_4$ протікає по-різному залежно від t і P_{CO} у контакті з феритом. Якщо P_{CO} і t недостатньо високі, то процес протікає з виділенням ZnO в самостійну фазу, а ферит наближається по складу до Fe_3O_4 і далі йде

відновлення по схемі $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O} \rightarrow \text{Fe}$. Але при достатньо високих t і P_{CO} у обмеженому ступені можлива реакція



Відновлення сульфатів може приводити до утворення сульфїду, оксиду або металу. Це залежить від співвідношення спорідненості Me^{2+} до сірки і до кисню, а також від стійкості сульфату до термічної дисоціації.

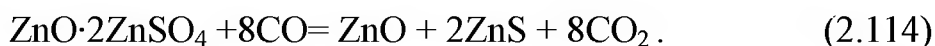
Сульфати свинцю і кадмію, що характеризуються високою стійкістю до дисоціації і меншою спорідненістю Me^{2+} до кисню, чим до сірки, відновлюються до сульфїдів. Наприклад:



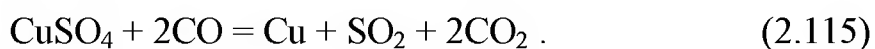
а основний сульфат свинцю відновлюється по реакції



При достатньо низьких температурах, при яких сульфати цинку термічно стійкі, відновлення протікає по реакціях



Сульфат міді термічно менш стійкий, чим сульфати свинцю, кадмію, цинку, а CuO - легко відновний оксид, тому CuSO_4 відновлюється до металу:



Таким чином, хімізм відновлення сульфатів визначається співвідношенням швидкостей термічної дисоціації і відновлення. Якщо дисоціація протікає швидше, ніж відновлення, то кінцевим твердим продуктом процесу є важко відновлений оксид або метал. Якщо швидше протікає відновлення сульфату, то кінцевим продуктом процесу буде сульфїд металу. Підвищення температури неоднаково прискорює термічну дисоціацію і відновлення сульфату, і це може змінити хімізм процесу; наприклад, при низьких температурах утворюється сульфїд, а при вищих – метал. Силікат цинку цинкових агломератів достатньо повно відновлюється з утворенням па-

ри металевого цинку, а кремнезем, що вивільнився, зв'язується з оксидами породи у силікати. При вуглетермічному відновленні цинку з різних окислених матеріалів він сублимує у формі металу, тоді як інші компоненти, що переганяються, мають різні летючі форми: свинець у вигляді PbS; кадмій у вигляді металу і CdS; індій у вигляді InCl₃ і InO; хлор у вигляді ряду хлоридів, але основний з них AlCl₃.

2.6.2. Термодинаміка і кінетика процесів відновлення цинку

Відновлення, як правило, ведуть з твердих фаз. Отже, термодинаміка цього процесу зазвичай визначається тільки складом газової фази, а кінетика, крім того, ще і величиною міжфазної поверхні розділу тверде-газ і дифузійними опорами процесу. Процес проводять з повітряним дуттям або без нього (муфельний процес), але неодмінною умовою дистиляції цинку є відсутність вільного кисню в газовій фазі. У муфельному режимі в газовій фазі практично відсутній і нітроген.

Якщо конденсацію відновленого цинку проводять у муфельному режимі, то умови процесів дистиляції і конденсації зв'язані по складу газової фази.

Якщо конденсацію ведуть в окислювальних умовах у формі ZnO, то умови дистиляції і конденсації не зв'язані між собою.

Якщо дистиляція ведеться з повітряним дуттям, то газова фаза неоднорідна. На межі з вуглецем склад газової фази визначається рівновагою реакцій:



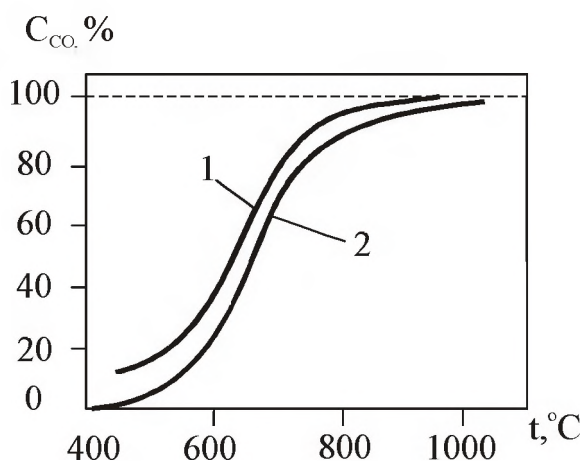
а в об'ємі газового потоку – рівновагою реакції



Якщо дистиляція ведеться як муфельний процес, то газова фаза однорідніша і її склад визначається рівновагою реакції (2.117). Ця реакція в інтервалі 500...1400 °С має помірні значення константи рівноваги K_p , і, отже, зворотна. Оскільки вона ендотермічна, то з

підвищенням температури у вказаному інтервалі $\lg K_{p_9}$ росте від -2,97 до 2,79, тобто рівновага зміщується управо. Реакція (2.118) має в тому ж інтервалі температур значні $K_{p_{10}}$ і, отже, йде до кінця управо, хоча $\lg K_{p_{10}}$ зменшується із зростанням температури від 29,5 до 8,7 з-за екзотермічності цієї реакції. З викладеного виходить, що в рівноважній газовій фазі за наявності O_2 практично відсутній CO , і навпаки. Якщо вуглець знаходиться в надлишку проти кисню, то в рівноважній газовій фазі практично немає O_2 , а при муфельному процесі майже немає також і N_2 .

Як видно з рис. 2.65, частка CO в сумі ($CO+CO_2$) значно зростає з підвищенням температури. Якщо немає N_2 , то $P_{CO_2} + P_{CO} = P_{заг}$ а P_{CO} і P_{CO_2} більше, ніж у присутності N_2 , хоча відношення P_{CO}/P_{CO_2} не змінюється.



1 - повітряне дуття; 2 - муфельный процес

Рисунок 2.65 – Частка CO в сумі ($CO+CO_2$) для реакції (2.118) залежно від температури (при $P_{заг}=100$ кПа і $P_{N_2} = 80$ кПа):

Дистиляція цинку відбувається в умовах, порівняно близьких до рівноваги реакції (2.109). Те ж відноситься до реакції конденсації цинку



рівновага якої в муфельном процесі зрушена вправо, а при повітряному дутті – вліво.

Реакція (2.109) ендотермічна, тому K_p росте з підвищенням температури:

| | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| t, °C | 500 | 700 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1400 |
| lg K _{P₁} | -3,72 | -2,80 | -2,20 | -1,97 | -1,77 | -1,6 | -1,32 |

Величина $K_{P_1} = P_{Zn} P_{CO_2} / P_{CO}$ при $t < 1000$ °C настільки мала, що практично реакція (2.109) при цих температурах неможлива. При вищих температурах вона стає можливою і зворотною, але рівновага її зрушена вліво, і для істотного виходу Zn необхідно мати високе відношення $y = P_{CO} / P_{CO_2}$.

Для аналізу термодинамічних умов протікання реакцій горіння вуглецю, дистиляції і конденсації цинку, як критерієм переваги перетворень скористаємося хімічним потенціалом кисню

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln P_{O_2}, \quad (2.120)$$

де μ_{O_2} і $\mu_{O_2}^0$ - хімічні потенціали кисню для реакції, відповідно, при рівноважному $P_{O_2} \neq 100$ кПа і $P_{O_2} \approx 100$ кПа. Враховуючи відносність оцінок, зручніше скористатися приведеним хімічним потенціалом $\bar{\mu}_{O_2}$, приймаючи

$$\mu_{O_2}^0 = 0; \quad \bar{\mu}_{O_2} = RT \ln P_{O_2}. \quad (2.121)$$

Зіставимо залежно від температурних і концентраційних умов перевагу реакцій (12.8), (12.10) і реакцій



Для цих реакцій рівняння ізотерм мають вид

$$\Delta G_8^0 = -RT \ln(P_{CO}^2 / P_{O_2}), \quad \Delta G_{10}^0 = -RT \ln[P_{CO_2}^2 / (P_{CO}^2 \cdot P_{O_2})],$$

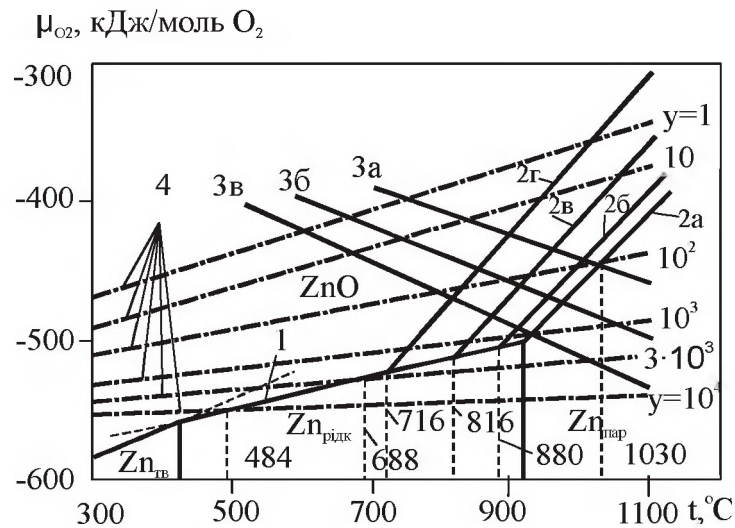
$$\Delta G_{13}^0 = -RT \ln(1 / P_{O_2}), \quad \Delta G_{13a}^0 = -RT \ln[1 / (P_{O_2} \cdot P_{Zn}^2)],$$

а їм відповідають наступні вирази $\bar{\mu}_{O_2}$:

$$(\bar{\mu}_{O_2})_8 = \Delta G_8^0 + 2RT \ln P_{CO}, \quad (\bar{\mu}_{O_2})_{10} = \Delta G_{10}^0 + 2RT \ln(P_{CO_2} / P_{CO}),$$

$$(\bar{\mu}_{O_2})_{13} = \Delta G_{13}^0, \quad (\bar{\mu}_{O_2})_{13a} = \Delta G_{13a}^0 = -2RT \ln P_{Zn}.$$

На рис. 2.66 графічно представлені залежності $(\bar{\mu}_{\text{O}_2})_i = f(t)$ для ряду реакцій окислення, причому вище за лінії стійкий продукт реакції, а нижче - початкова речовина.



1 – $2\text{Zn}_{\text{рідк}} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$; 2 – $2\text{Zn}_{\text{пар}} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$ при P_{Zn} рівному 100(а), 50(б), 10(в) і 1 кПа(г); 3 – $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ при P_{CO} рівному 100(а), 50(б) і 10 кПа(в); 4 – $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ (значення $y = P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ вказані на кривих)

Рисунок 2.66 – Залежність приведенного хімічного потенціалу кисню μ_{O_2} від температури для наступних реакцій

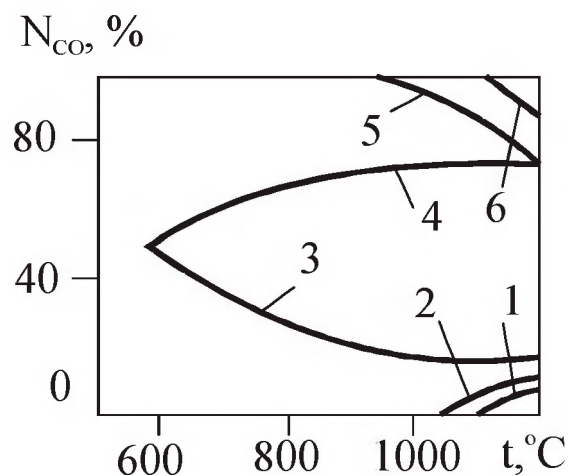
На основі даних, представлених на рис. 2.66, проаналізуємо умови дистиляції цинку, маючи на увазі, що загальний тиск в системі $P_{\text{заг}} \approx 100$ кПа.

Лінія 3а визначає максимальні температури, при яких досяжні $y = P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ задані по лініях 4. Ці максимальні значення t знижуються при зменшенні P_{CO} (лінії 3б і 3в). Стани нижче ліній 3 відповідають наявності надлишку вуглецю. В області температур, де лінія 3 нижче за лінію 2, кисень переважно окисляє вуглець, а не $\text{Zn}_{\text{пар}}$. Отже, надлишок вуглецю має значення для дистиляції цинку лише при достатньо високих температурах.

Оскільки дистиляція цинку при його відновленні стає термодинамічно ймовірною лише при $t > 1000$ °C, то з рис. 2.66 витікає, що цей процес можливий лише при достатньо високих y (> 100), і чим вище t , тим більш великим повинен бути y , щоб була стійкою дистиляція. Звернемося до аналізу конденсації $\text{Zn}_{\text{пар}}$. Якщо в системі $y=100$, то, слідує по відповідній лінії 4 у бік зниження t , по-

трапляємо в область утворення ZnO, тобто конденсація йде з окисленням $Zn_{\text{пар}}$ по реакції (2.119) вліво. При $P_{Zn}=100$ кПа конденсація починається при 1030 °С, а при $P_{Zn}=10$ кПа - при 816 °С. Зменшення u за інших рівних умов збільшує температуру початку конденсації цинку у вигляді ZnO. Якщо $u=3000$, то охолодження газу викличе конденсацію металевого цинку по реакції (2.119) управо.

Температура початку конденсації залежить від P_{Zn} в газовій фазі: при $P_{Zn}=100$ кПа (це нереально при $P_{\text{заг}}=100$ кПа) вона складає 907 °С, при P_{Zn} , рівному 50; 10 і 1 кПа, відповідно, 880, 816 і 716 °С. Але при заданому u зниження t до 688 °С змінює характер конденсації. Нижче за цю температуру конденсується ZnO. Щоб зберегти утворення металевого конденсату до температури, близької до $t_{\text{пл}}$ цинку, необхідно ще підвищити u . Так, при $u=10^4$ металевий цинк конденсується аж до 484 °С. Таким чином, для конденсації металевого цинку необхідні значно вищі $u = P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$, чим для дистиляції цинку. На вуглетермічне відновлення цинку впливає наявність металевого заліза. Треба враховувати, що сумісна присутність ZnO і $Fe_{1-x}O$ у відновних умовах веде до переважного відновлення заліза в області нижчих температур, а цинк відновлюється при вищих температурах (рис. 2.67). Гранична температура цих областей термодинамічно визначається значенням $t \approx 1200$ °С. Рис. 2.67 показує, наскільки легше відновлюється PbO і Fe_3O_4 і важче SiO_2 , ніж ZnO і $Fe_{1-x}O$.



1 – Cu_2O ; 2 – PbO ; 3 – Fe_3O_4 ; 4 – FeO ; 5 – ZnO ; 6 – SiO_2

Рисунок 2.67 – Залежність частки CO в суміші ($CO+CO_2$) рівноважного газу від температури при відновленні ряду оксидів металів оксидом вуглецю

Коли відновлення заліза небажане з-за його тугоплавкості, наприклад, при шахтній цинковій плавці, то процес треба вести при достатньо високій температурі ($>1300\text{ }^{\circ}\text{C}$), але не викликати відновлення кремнію ($\leq 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$), оскільки пари елементарного кремнію несприятливі для конденсації металевого цинку.

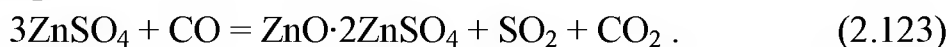
Дистиляція цинку складається з відновлення, відгону і конденсації цинку. Кінетика і механізм кожної з цих стадій мають свої особливості. Швидкість і характер відновлення цинку залежать від ряду умов:

- стану цинку в початковому матеріалі;
- стану твердого вуглецевого відновника;
- температури і концентраційних умов протікання процесу.

Окислені форми цинку (ZnO , ZnFe_2O_4 , Zn_2SiO_4) тугоплавкі, тому кінетика відновлення цинку з цих з'єднань описується рівняннями, типовими для взаємодій в системах тверде — газ, з тією відмінністю, що відновлений цинк відгоняється і не створює усередині дифузійного опору процесу.

Швидкості відновлення цинку зі всіх його окислених форм близькі, тому що найміцнішим і важко руйнованим у цих сполуках є зв'язок Zn-O. Його руйнування визначає швидкість вуглетермічного відновлення цинку.

Сульфат цинку у відновних умовах розкладається з більшою швидкістю, чим у нейтральних, і тим більше в окислювальних умовах. Це обумовлено зниженням P_{CO_3} в газовій фазі за рахунок відновлення SO_3 до SO_2 :



Відомо, що в області температур, при яких сульфат термостійкий, відновлення його йде до сульфіду, а в області температур, де сульфат здатний розкладатися, можливе одночасне розкладання і відновлення з сумарними швидкостями за реакцією (2.114). Нарешті, при високих температурах розкладання сульфату йде настільки швидше за відновлення, що утворюється ZnO , але не утворюється ZnS .

Сульфати здатні розчинятися в силікатних розплавах, і в такому стані підвищується їх термічна стійкість. Тому у відновних умовах в силікатному розплаві йде відновлення сульфату до суль-

фіду, який виділяється з розплаву у тверду фазу.

Швидкість відновлення оксидної фази залежить від її агрегатного стану. У рідкому стані набагато вище швидкість дифузійного перенесення, але менша поверхня контакту з газоподібним відновником у порівнянні з порошкоподібною фазою. М.М. Лакерник показав, що швидкість відновлення цинку з твердого агломерату в два рази вище, ніж з розплавленого за інших рівних умов.

Наявність в шихті твердого відновника сприяє інтенсифікації відновних процесів. Це пояснюється тим, що монооксид СО впливає на окислений цинк у момент утворення, коли має підвищену реакційну здатність, оскільки не перейшов із збудженого стану в стабільний.

Кінетика відновлення $ZnFe_2O_4$ при $860...1020\text{ }^\circ\text{C}$ і $P_{CO}=\text{const}$ у киплячому стані, тобто коли усунуто міжзеренний дифузійний опір, описується, за даними І.С. Шкурідіна і І.Н. Піскунова, рівнянням

$$d\alpha/d\tau = k(1-\alpha), \quad \text{або} \quad \lg[1/(1-\alpha)] = k\tau, \quad (2.124)$$

де α – ступінь перетворення; k – константа швидкості; τ – тривалість процесу.

Парціальний кінетичний порядок реакції по СО близький до 1 ($n_{CO}=0,93$), тобто $k = k^1 \cdot C_{CO}^{0,93}$, а енергія активації $E=172$ кДж/моль.

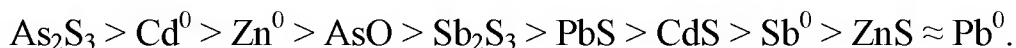
Кінетика відновлення Zn_2SiO_4 при $1000...1200\text{ }^\circ\text{C}$ і $P_{CO}=6,6...52,7$ кПа при малих ступенях відновлення ($\alpha \leq 0,19$) описується, за даними Л.Г. Березкіної, рівнянням нульового порядку по СО, незалежним від геометричного чинника: $d\alpha/d\tau=k$, або $\alpha=k\tau$, тобто швидкість постійна з часом, а $E=130$ кДж/моль. При великих ступенях перетворення ($\alpha > 0,20$) швидкість відновлення зменшується за часом і зростає з підвищенням P_{CO} .

Конденсація цинку у вигляді ZnO в окислювальному середовищі не зв'язана з утрудненнями кінетичного характеру. Проте конденсація металевого цинку вимагає не допущення зворотного окислення $Zn_{\text{пар}}$, діоксидом вуглецю CO_2 , що міститься у парогазовій суміші, шляхом підтримки достатньо високих значень t і $u = P_{CO}/P_{CO_2}$, або шляхом прискорення конденсації $Zn_{\text{пар}}$, щоб цинк не встиг окислитися.

Прискорення конденсації досягається відбиранням тепла від

парогазової суміші і зрошуванням її рідким свинцем або цинком для зняття пересичення газової фази по цинку. Ступінь конденсації цинку зростає із зменшенням вмісту у газовій фазі CO, CO₂, N₂. Це зменшує вихід цинку в пусьєру.

При дистиляції цинку в тому або іншому ступені відганяються і As, Sb, Cd, Pb в металевій або сульфідній формі. Як видно з рис. 2.68, летючість вказаних форм перерахованих елементів утворює убуваючий ряд:



При дистиляції цинку, що проводиться при 1100...1300 °С, нелеткими з вказаних форм є ZnS і Pb⁰.

2.6.3 Дистиляція цинку у ретортах

Суть цього процесу полягає у вуглетермічному відновленню цинку з агломерованого огарку, відгону з агломерату і конденсації металевого цинку

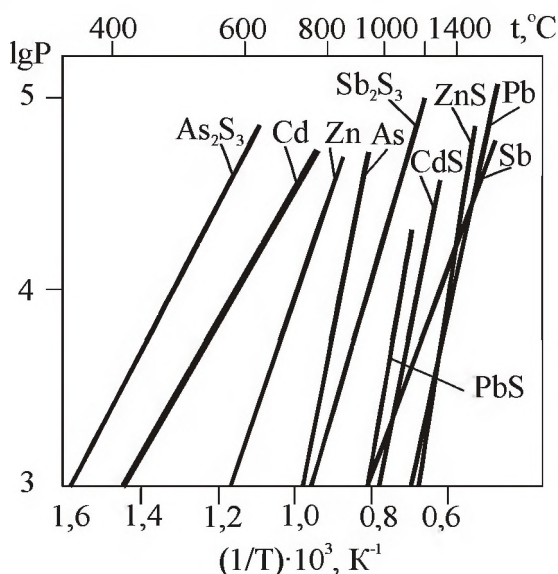


Рисунок 2.68 – Рівноважний тиск пари сульфідів і металів основних елементів, що сублімують при дистиляції цинку (p, Па)

Першим промисловим процесом, який використовувався у масштабному виробництві, була дистиляція цинку в горизонтальних ретортах. Технічне здійснення такого процесу зв'язане із значними труднощами і зараз не використовується. Для оцінки інших, сучасніших апаратурних вирішень пірометалургії цинку нижче викладаються особливості цього процесу

Горизонтальні реторти мають вигляд циліндрів овального перетину довжиною 1,8...1,9 м і діаметрами 340...370 і 230...260 мм з товщиною стінок і дна 30...40 мм. Виготовлені реторти з вогнетривкої глини, шамоту і коксикю. Ці реторти у кількості 200...1000 штук встановлюються в спеціальній печі, опалювальній газом. Топкові гази омивають і розігрівають реторти зовні. Реторти нахилені під невеликим кутом вниз відкритим кінцем, який приєднаний герметично до індивідуального конденсатора.

Конденсатори виготовлені з вогнетривкої глини з подрібненим боєм реторти. Внутрішні стінки конденсатору глазуровані для кращого відділення конденсату. Конденсатор є конічною трубою завдовжки 0,5...0,9 м, яка широким кінцем приєднана до реторти, а вузьким - до сталеві судини (алонжу). Алонж - це труба, що звужується, у якій широкий кінець відповідає розміру горловини конденсатору, а вузький кінець має отвір 0,1 м, через який виходить газ, що відходить і містить СО. Газ допалюється.

У кожен реторту завантажують до 100 кг шихти, яка складається з агломерату і оборотних продуктів (пил з конденсатору і продукт переробки конденсаторного лому), а також вугілля (до 40 % у шихті). Вугілля повинне містити мало золи, летючих речовин і сірки, щоб не викликати сплаву шихти і сульфїду цинку, оскільки ZnS - нелетка форма. Крупність вугілля і агломерату повинні бути 3...6 мм для забезпечення газопроникності шихти.

Дистиляція у горизонтальних ретортах - періодичний процес з добовою циклічністю. Основний об'єм роботи по обслуговуванню печі виконується у ранішній зміні ("маневр печі") і займає 4...5 годин. В період маневру з конденсаторів вигрібають останні порції цинку, рознімають конденсатор і реторту, очищають конденсатор, вивантажують з реторти залишок від дистиляції цинку з шихти, який називається раймовкою. Далі завантажують в реторту свіжу порцію шихти, встановлюють на місце конденсатор і алонж, примазуючи їх для щільності глиною.

Потім протягом доби підтримують температурний режим печі, 3...4 рази вигрібають з конденсаторів цинк і видаляють з алонжів пилоподібні возгони - пусьєру. Цю операцію виконують після роз'їму алонжу і конденсатору. Возгони вигрібають через горловину

конденсатору і широкий торець алонжу. Дистиляція у горизонтальних ретортах ведеться при температурі шихти 1200...1250 °С. Зовнішні пічні гази мають температуру 1300...1350 °С.

Все обслуговування печей ручне і пов'язане з важкою працею. Технологія забезпечується ретортами і конденсаторами власного виробництва, яке вельми трудомістко. Реторти повинні бути достатньо міцними і жаростійкими. Термін служби шамотних реторт 36...40 діб, компанія печей 3...5 років.

Печі з горизонтальними ретортами мають низький тепловий к.к.д. (~20 %) і високе питоме споживання вугілля (~ 3 т на 1 т Zn). Загальне витягування цинку з урахуванням оборотних продуктів складає 89...92 %. Прямий вихід цинку 70...75 %. Розподіл цинку по продуктах, %: чорновий цинк - 82,8; раймовка - 6,3; пусьєра - 4,8; глина від підмазування конденсаторів - 4,8; уламки конденсаторів - 1,1; втрати з газами - 1,1; уламки реторт - 0,7. Мінімальна витрата на 1 т цинку реторт - 2,0...2,5 штук, конденсаторів - 6...10 штук. Вихід раймовки складає 30 % від завантаженого агломерату і в ній міститься до 14 % Zn, з яких половина цинку окисленого, останнє – сульфід.

Дистиляція цинку в горизонтальних ретортах має ряд недоліків: періодичність; низьке витягування цинку і погану його якість; низькі питома продуктивність і тепловий к.к.д. печей; неможливість їх механізованого обслуговування; праце- і матеріаломісткість виробництва керамічних реторт і конденсаторів.

Пошук способів, що зменшують ці труднощі у виробництві, привів до розробки цілого ряду апаратів, кожен з яких має свої достоїнства і недоліки.

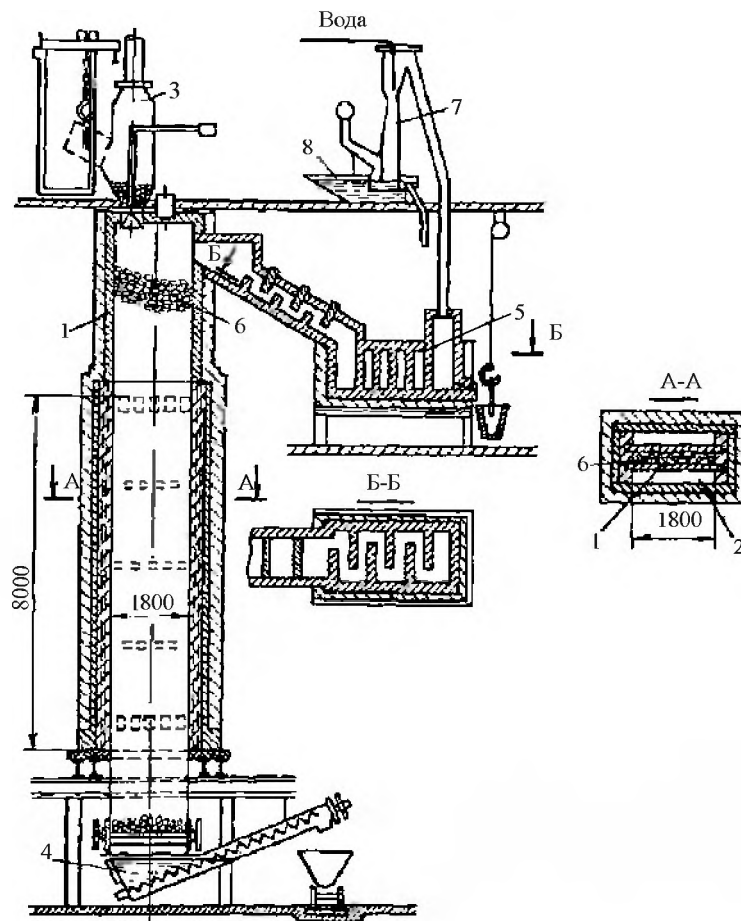
Дистиляція цинку у вертикальних ретортах є безперервним процесом, у якому утилізується тепло топкових технологічних газів, що відходять. Це вигідно відрізняє вертикальні реторти від горизонтальних. Вертикальна реторта - це шахта заввишки 10...12 м, прямокутного перетину шириною 300...330 мм і завдовжки 1,5...2 м, товщина стінок 40...250 мм (рис. 2.69). Стінки реторти викладені з карборундової цеглини на карборундовому цементі.

До довгих сторін реторти примикають камери згорання, які опалюються природним або генераторним газом, а також газом, що

відходить, з реторти та має високий P_{CO} . В топкових камерах $t=1300...1350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Мала товщина реторти (300 мм) обмежена теплопровідністю шихти, в якій $t = 1275...1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Зона возгону у реторті має висоту 8 м. Над нею розташовується ще шар свіжої шихти у частині реторти, що не обігривається, заввишки 4 м. Такий високий шар шихти вимагає спеціальної її підготовки, що забезпечує міцність і проникність шихти для газу.

Шихту періодично, через 1,0...1,5 години завантажують у реторту зверху через пристрій з механічними затворами і випускають вниз через розвантажувальний пристрій, що не обігривається, з гідравлічним затвором. Таким чином, завантаження і вивантаження шихти не порушують герметичність реторти. У реторті протитечію рухаються шихта вниз, а газ вгору. Останнє досягається дуттям знизу з невеликою витратою повітря - $0,2\text{ м}^3$ за хвилину.



1 – шахта реторти; 2 – камера згорання газу; 3 – завантажувальний пристрій; 4 – розвантажувальний шнек; 5 – конденсатор; 6 – верхній рівень шихти; 7 – скруббер; 8 – відстійник

Рисунок 2.69 – Схема вертикальної реторти

Паро-газова суміш при 950...1000 °С з верхньої частини реторти відводиться у конденсатор, що обігривається, в якому підтримується температура 560 °С і сприятливі умови для конденсації шляхом розбризкування рідкого цинку з конденсату у газовому об'ємі конденсатору. З нього газу при 450...470 °С відводяться у скруббер (зрошуваний водою пиловловлювач) -, де уловлюється пусьєра, яка містить до 62 % Zn і є оборотним продуктом, що повертається в шихту агломерації, а технологічний газ зі скрубера повертається у камери згорання, що опалюють реторту.

Шихта для вертикальних реторт проходить складну підготовку. Шихта містить 54 % агломерату, подрібненого до крупності зерен менше 1 мм, 5 % вугілля, що коксується, 25 % коксу, 4 % сухої глини і до 10 % оборотної дрібниці брикету з добавкою 1 % сульфід-целюлозного щелоку. Шихту піддають подрібненню і ретельному перемішуванню, а потім брикетують. Брикети розмірами (80...100)×(40...60)×20 мм коксують у печі, що обігривається топковими газами від реторти. У реторту вантажать гарячі брикети з коксової печі з добавкою крупного коксу (50...60 мм) у кількості 12...15 % від маси брикетів.

Наприклад, при переробці агломерату, що містить 61 % Zn; ~1,5 % Pb; 9 % Fe; 0,3...0,7 % S, витягування цинку складає, %: у метал - 92...93; у пусьєру - 2...3, у раймовку - 4...5.

Цинк з конденсатору містить 99,8 % Zn, 0,15 % Pb, 0,04 % Cd і не вимагає додаткового рафінування. Раймовка у вигляді брикетів, вивантажених з реторти через гідравлічний затвор, має вологість близько 50 %, а в сухому вигляді містить, %: 51 C; 19,5 Fe₂O₃; 5,72 Zn; 1,37 Pb; 0,8 Cu; 0,4 S; 9,5 SiO₂; 5,0 Al₂O₃; 2,6 CaO; 1,26 MgO; 0,2 Mn₃O₄ та 192 г/т Ag. Цей напівпродукт зберігають у відвалах, але він здатний до самостійного загоряння і забруднення атмосфери.

Добова продуктивність реторти 5...9 т Zn. Вертикальна реторта служить 3...5 років, тому, витрата вогнетривів і праці на виробництво реторт значно менша, ніж на горизонтальні реторти, у 1,5...2,0 рази менше витрата вугілля. Процес у вертикальних ретортах добре механізований, окрім операцій очищення реторт і конденсаторів від настилів.

Проте і вертикальні реторти мають ряд серйозних недоліків:

низька продуктивність, складна підготовка агломерату до дистиляції цинку, необхідність спеціального зберігання брикетованої раймовки.

2.6.4 Дистиляція цинку у печах

2.6.4.1 Електротермічна дистиляція у шахтній електропечі

Електротермічна дистиляція цинку заснована на використанні електроенергії для нагріву шихти і застосовується в двох варіантах:

- переробка високоякісного агломерату без розплавлення в шахтних печах;
- переробка низькоякісного агломерату з розплавленням в електропечах.

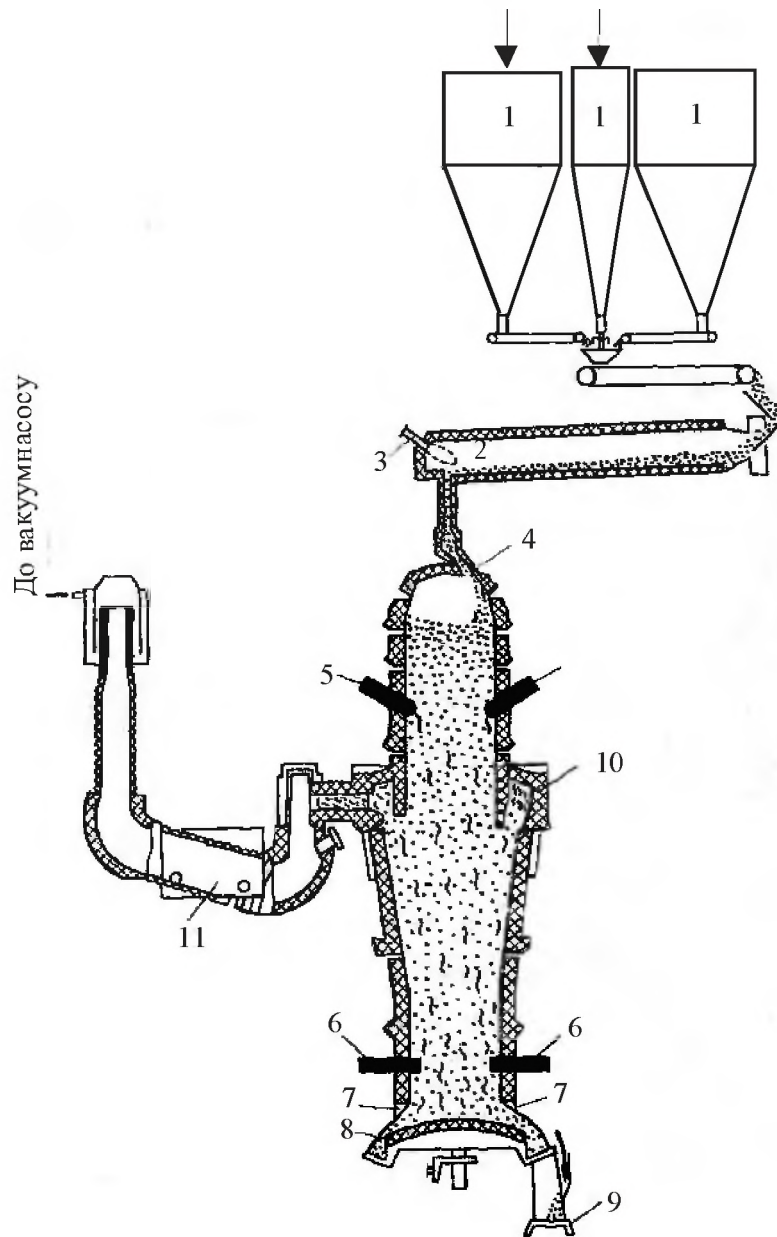
У шахтній електропечі відновлення і дистиляцію цинку ведуть з твердої шихти, що містить агломерат й кокс. Нагрів шихти ведуть електричним струмом, що проходить через неї, як тіло опору.

Шахтна електропіч, схематично представлена на рис. 2.70, має висоту 11...14 м, діаметр 1,75...2,40 м. У печі на двох різних рівнях по висоті розміщено по діаметру вісім електродів. Відстань між рівнями 7,3...9,7 м. Електроди ізольовані від корпусу печі.

Високоякісні агломеровані огарки, склад і спосіб отримання яких розглянуті у розділі 2.4.4, дроблять і класифікують на шматки різних розмірів від 5 до 20 мм і в певному співвідношенні фракцій. Такий агломерат шихтують з рівною кількістю крупнішого коксу і вантажать в шахтну електропіч. Вміст коксу в шихті в три рази перевершує теоретично необхідне для відновлення цинку, що дозволяє зберегти зразкову постійність електричного опору стовпа шихти по висоті, не дивлячись на часткове вигорання коксу. Шихту заздалегідь розігрівають в барабанній печі, що обертається, і за допомогою спеціального завантажувального пристрою, що обертається, розподіляють крупні фракції шихти по центру печі, а дрібніші - по периферії. Такий розподіл шихти створює розподіл температури по горизонтальному перетину шихти з максимумом по центру (1300...1400 °С) і мінімумом у стінок (900...950 °С). Стовп шихти спирається на розвантажувальний стіл, що поволі обертається.

Між корпусом печі і цим столом є зазор, через який вивантажують раймовку. Швидкість обертання розвантажувального столу і

величину зазору регулюють і таким чином змінюють швидкість просування шихти по печі зверху вниз.



1 – бункери з агломератом і коксом; 2 – обпалювальна піч; 3 – пальник;
4 – живильник; 5 – верхні електроди; 6 – нижні електроди; 7 – охолоджуван-
ний водою обід; 8 – розвантажувальний стіл, що обертається; 9 – ковшовий
транспортер; 10 – кільцевий газозбірник; 11 – конденсатор

Рисунок 2.70 – Схема шахтної електропечі

Через центр розвантажувального столу в піч подають дуття з малою витратою повітря. Газ піднімається через стовп шихти вгору до зони печі, що розширюється і яка розташована на 1/3 міжелектродної відстані від верхнього ряду електродів. У частині печі, що розширюється, розташований кільцевий жолоб з нижнім прорізом,

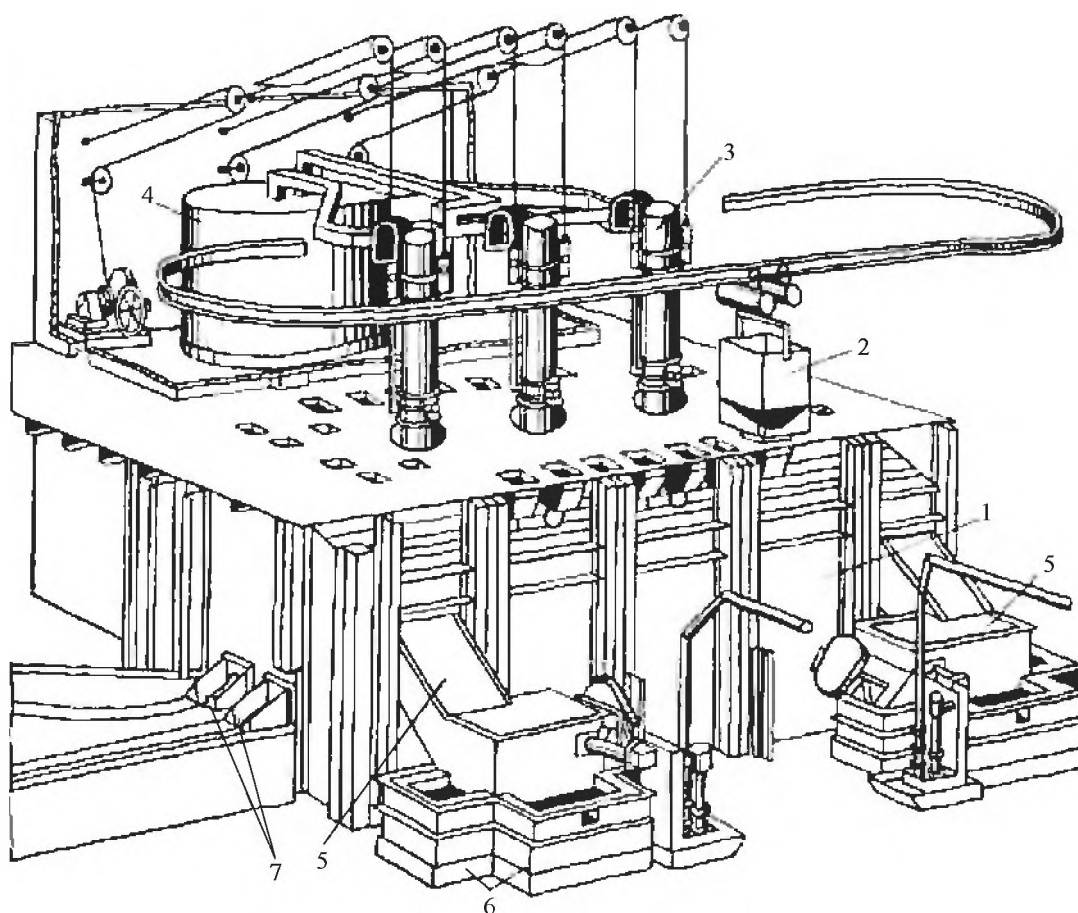
по якому збирається газ з возгонами і прямує у конденсатор. Конденсатор - вакуумного типу з водяним охолодженням через стінки. Ступінь конденсації цинку 92...94 %. Газ, що відходить, містить, %: 80 CO, 1,6 CO₂, 15 N₂; 1,5 O₂. Його очищають у скрубєрі, за яким знаходиться вакуумний насос.

Витрата електроенергії на 1т цинку 2500...2900 кВт·год. Термін служби таких печей невеликий - приблизно 100 діб, а їх ремонт вельми трудомісткий. Тільки пряме отримання цинку високої якості виправдовують цей процес при високих вимогах до хімічної чистоти і фізичних властивостей агломерату, при великій витраті електроенергії. Прямий вихід цинку 78...85 %, загальне витягування цинку 90 %, вміст цинку в раймовці 15 %. Раймовку охолоджують і класифікують: фракцію більше 19 мм направляють у відвал, як бідну за цинком, середня фракція, що багата коксом, є оборотною і повертається в шихту, а дрібна фракція, яка багата за цинком, після відділення з неї магнітної фракції теж повертається в шихту.

2.6.4.2 Дистиляція у руднотермічній електропечі

У руднотермічній електропечі відновлення і дистиляцію основної частини цинку здійснюють з твердої шихти, що складається з агломерату і коксу, і лише малу частку цинку, що переходить у рідкий шлак, відновлюють розплавленим мідистим чавуном, який виплавляється з шихти. Електричний обігрів шихти і плавлення шлакотворних компонентів здійснюють пропусканням струму через рідкий шлак як тіло опору. Руднотермічна піч (рис. 2.71) має прямокутну форму з розмірами, м: ширина - 4,9; довжина - 9,7; висота - 3,0. Корпус печі сталевий, футерований зсередини високосортною глиноземною цеглиною. Під охолоджується повітрям, а стінки - водою. Обігрів печі здійснюють пропусканням могутнього електричного струму (4500...5000 кВт) через шлаковий розплав. Струм підводять трьома графітовими електродами, які або занурені у шлак, або замикаються на нього відкритою електричною дугою. Електроди можуть вертикально переміщатися, таким чином змінюють силу струму і температуру в печі. Для переробки в руднотермічній печі придатні шихти з підвищеною вологістю, без обме-

жень за гранулометричним складом і вмістом цинку в агломераті (20...60 % Zn). Вугілля може бути з високим вмістом золи - до 20 %, із значним вмістом летючих - до 6 %. Проте, вугілля повинно мати не менше 60 % вільного вуглецю. У шихті обмежений вміст сірки (< 1 %), тому що сірка у відновних умовах переходить в сульфідну форму, а ZnS – не сублимує. Карбонатів в шихті повинно бути менше 1 % CO₂ тому, що вони як джерело CO₂ скорочують ресурс відновлення цинку: при обмеженому об'ємі газової фази вона швидше насичається за CO₂. У шихті також повинен бути обмеженим вміст заліза - не більше 20 %, щоб у шлаку, що утворюється, його було не більше 6 %. Інакше шлак викликає зневуглицювання чавуну, що підвищує його $t_{пл}$ і вабить утворення залізних настилів. Щоб уникнути таких ускладнень можна підвищити вміст сірки у шихті і отримати замість чавуну штейн з меншою $t_{пл}$. При цьому допустиме підвищення C_{Fe} в шлаку.



1 – піч; 2 – контейнер; 3 – електроди; 4 – живлячий електричний трансформатор; 5 – конденсатор; 6 – зумпфи для рідких продуктів; 7 – льотки
Рисунок 2.71 – Схема руднотермічної електропечі

Особливістю переробки цинкового агломерату в руднотермічних печах є те, що в шихту вводять тільки стехіометрично необхідну кількість відновника для відновлення цинку, свинцю і кадмію, які сублімують, і для часткового відновлення заліза. Ступінь відновлення заліза вибирають таким, щоб його вміст в шлаку перевищував 1,5 %, оскільки при меншому його вмісті відновлюються кремній, магній, кальцій, пари яких несприятливі для конденсації цинку.

У всіх раніше розглянутих агрегатах, навпаки, відновник задається із значним надлишком. Ця особливість обумовлена тим, що з руднотермічної печі матеріал вивантажується тільки у вигляді пари і рідких продуктів (шлак і чавун або штейн), а кокс не виводиться і обмежено газифікується через відсутність дуття. Тому надлишок коксу накопичуватиметься у печі, що порушить матеріальний баланс агрегату. Відсутність надлишку відновника приводить до меншого P_{CO} у газах, що відходять і несуть пари цинку. Це підвищує частку оксиду цинку в конденсаті. Тому при руднотермічній дистиляції цинку його конденсація вимагає специфічних умов. Недолік CO в газовій фазі компенсується підвищеною температурою її на виході з печі (~ 1000 °C), при якій CO_2 ще не окисляє Zn , а рідкий цинк, що примусово охолоджується і розбризкується у конденсаторі, дозволяє швидко охолоджувати і конденсувати пароподібний цинк. У агломераті для руднотермічного електроплавлення необхідно мати співвідношення $CaO:SiO_2=(0,8...1,4):1$, що дає достатньо рідкотекучий шлак при 1350 °C, що не викликає ускладнень при його випуску з печі.

Шихту перед завантаженням у піч протягом 2 годин розігрівають і прожарюють при $850...900$ °C в трубчастій печі, що обертається. При цьому отгоняється волога, розкладаються карбонати, частково відновлюється Fe_2O_3 до FeO , вітгоняються летючі з коксу. Трубчасту піч опалюють технологічним газом, що містить CO , від електропечі. Гарячу шихту вивантажують у термічно ізольований бункер і звідти спеціальними контейнерами періодично (через 1 годину) завантажують по 2...3 т у електропіч через воронки в її склепінні, які розташовані уздовж стін печі. Шихта утворює укоси уздовж стін. Рівень укосів шихти, глибина шлакового, а під ним чавунного розплаву контролюються. Товщина шлакового і чавунного

шарів повинні бути достатніми для періодичного випуску значних кількостей цих продуктів без ризику замикання електричної дуги на під і короткого замикання через чавун. Температуру розплаву підтримують на рівні 1450 °С. Захистом стінок від дії такої високої температури є укоси шихти. Температура рідкого цинку у конденсаторі рівна 500 °С.

На Беловському цинковому заводі (Росія) дистиляцію цинку вели у руднотермічних печах з площею шлакової ванни 26,5 м², з трьома вугільними електродами діаметром 500...600 мм. Електричний режим роботи печі наступний: потужність струму 3000 кВт, напруга 140...160 В, сила струму 11,6...12,0 кА. Висота шлакової ванни 1,16...1,20 м, а заглиблення електродів у шлаковий розплав 500...550 мм. Оптимальна температура під склепінням печі 1100...1150 °С. Завантаження шихти ведуть на шлакову ванну, прикриту шихтою, що знижує забруднення возгонів і зменшує питому витрату електроенергії, яка становить 3800 кВт·год/т цинку або 1300...1400 кВт·год/т шихти. Продуктивність печей 45...50 т шихти на добу. Тривалість компанії приблизно 1 рік.

Шихта складається з 80 % агломерату, 15...16 % коксу, 4...5 % вапняку. Склад агломерату, %: 57...60 Zn; 0,8...1,5 Pb; 0,09...0,13 Cd. Цинкові возгони отримують у вигляді рідкого чорнового цинку у конденсаторі і у вигляді пусьери у скрубєрі після конденсатору. Якщо пусьєру обертати в агломерацію, то витягування цинку складає 94...95 %, а при виведенні пусьєри з технологічної схеми - 92 %. Вихід шлаку 20...25 %, а штейну ~8 % від кількості агломерату. Витягування міді в штейн 80...85 %.

Чорновий цинк з конденсатору піддають ліквацийному рафінуванню і ректифікації. Прямий вихід цинку в рідкий метал складає 88...90 % від кількості возгонів (останнє в пусьєру, побічні продукти рафінування і в пил). Склад штейну %: 10 Zn; 4...9 Cu; 44...55 Fe; 20...25 S. Склад чорнового цинку %: 98,4...98,5 Zn; 0,1...1,5 Pb; 0,09...0,17 Cd; 0,02...0,1 Cu; 0,12...0,30 Fe.

Після ліквацийного рафінування вміст в цинку знижується до 0,04...0,10 %. Руднотермічне електроплавлення вимагає більшої питомої витрати електроенергії на 1 т цинку і дає брудніший цинк, ніж шахтне електроплавлення, але має переваги у нижчих вимогах

до сировини, у підготовці шихти, у ступені і комплексності витягання металів, простіше в експлуатації, вимагає менш дорогі вогнетривки. Проте на Беловському цинковому заводі дистиляційне виробництво цинку було зупинено у 2003 році, як нерентабельне.

2.6.4.3 IS-процес

Цей процес розроблено С.У.К. Морганом (S.W.K. Morgan) і реалізовано на практиці англійською фірмою "Imperial Smelting Co". Тому він названий IS-процесом.

Відмітною особливістю дистиляції цинку у шахтних печах (IS-процес) від інших способів отримання цинку з агломерату є те, що процес ведеться на повітряному дутті. Следствием цього є значна кількість технологічних газів з низьким вмістом цинку і значним змістом CO_2 . Це вимагає інших умов конденсації металевого цинку. Інші вимоги пред'являють і до агломерату.

Особливість шахтної цинкової плавки полягає у необхідності витримувати жорсткі технологічні умови за складом газу, що відходить, за температурою в печі і в конденсаторі.

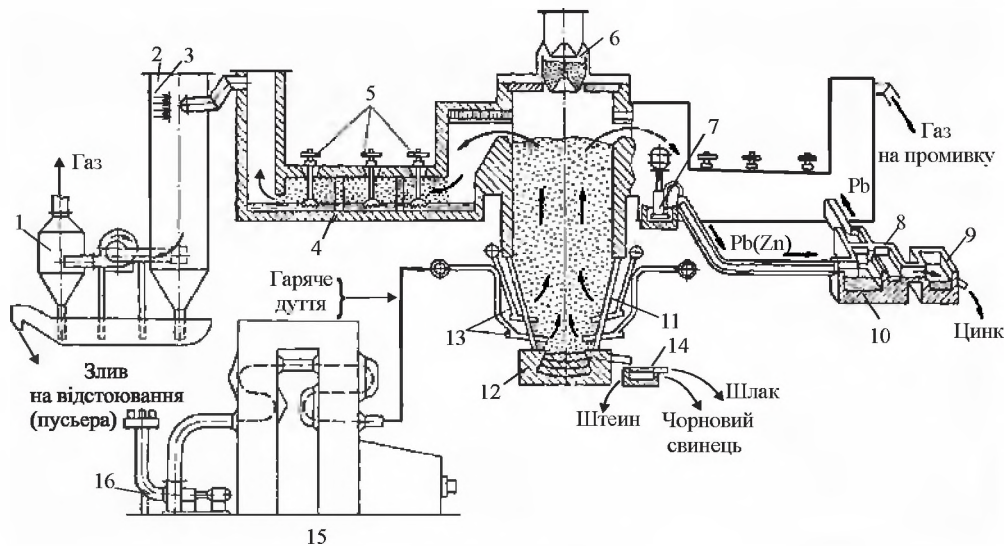
Суть процесу полягає в тому, що крупний і міцний агломерат разом з крупним коксом пропускають через шахтну піч, що працює на повітряному дутті. У печі відбувається вуглетермічне відновлення цинку частково з твердих фаз і частково з розплаву. Цинк і частина свинцю відгоняються, і з газами, що відходять, поступають у конденсатор, зрошуваний рідким свинцем. З нижньої частини печі випускають шлак і металевий свинець.

Цей процес здійснюють в шахтній печі прямокутного перетину (рис. 2.72). Стінки печі виготовлені з водоохолоджуваних кесонів, а у верхній частині - футеровані шамотною цеглиною. Довгі кесонові стінки створюють звуження печі донизу і через них введені у два яруси ряди фурм у вузьку зону печі. Це забезпечує рівномірний розподіл повітряного дуття по центральній частині перетину печі. Торцеві стінки вертикальні по всій висоті. Через бічні стінки вище за рівень шихти піч сполучається з конденсаторами. Колош-

ник печі закритого типу. Для забезпечення герметичності газового тракту шихту завантажують через два дзвонові затвори, які розташовані по довгій осі перетину.

Шахтні печі для IS-процесу мають площу перетину в області фурм 7,0...12,6 м², висоту зони реакції 5,1...5,5 м, кількість фурм 18...30 шт. Продуктивність одиничних агрегатів по шихті 100...300 т на добу.

Конденсатори - це прямокутні камери, що футеровані карбондоловою цеглиною. Вони мають наступні розміри, м: довжина - 6...12; ширина - 2,5...5,5; висота - 1,25. У них є мішалки для розбризкування рідкого свинцю, який циркулює між конденсатором і ліквідаційною камерою, де поглинений у конденсаторі цинк виділяється зі свинцю. Газ з конденсатору поступають у мокрий пилоловлювач - скруббер, який уловлює у вигляді пусьери частину вогонів, що не сконденсувалася, і потім газ викидаються в атмосферу. На одну піч встановлюють один або два конденсатори. Рідкі продукти плавки випускають з печі у відстійну камеру, де розшаровуються і окремо випускаються шлак, штейн і чорновий свинець.



1 – циклон для уловлювання бризок; 2 – скруббер; 3 – водяні форсунки; 4 – конденсатор; 5 – роторні мішалки; 6 – завантажувальний пристрій; 7 – насос для перекачування свинцю; 8 – сифон для випуску свинцю; 9 – приймач для цинку; 10 – ліквідаційна ванна; 11 – корпус шахтної печі; 12 – під печі; 13 – фурми; 14 – відстійник для розділення шлаку і чорнового свинцю; 15 – нагрівач повітря; 16 – вентилятор

Рисунок 2.72 – Схема шахтної печі для IS-процесу

IS-процес ведуть у безперервному режимі. Завантаження шихти періодичне. Шихта складається з агломерату і коксу однакової крупності - 60...90 мм. Кокс дозують без значного надлишку. Для підтримки високої температури на верхньому рівні шихти, щоб виключити окислення і передчасну конденсацію металевого цинку без збільшення кількості технологічних газів у піч завантажують підігрітий до 800 °С кокс.

Для досягнення потрібної міцності агломерату в шихту додають свинцеві або свинцево-цинкові матеріали. Агломерат готують з цинкового концентрату, свинецьвмістного матеріалу (руда, концентрат, напівпродукт) і оборотних матеріалів так, щоб в нім співвідношення по масі $Zn:Pb=1,8...3,0$. Зниження цього відношення викликає настилеоутворення у печі, а підвищення - знижує міцність агломерату. Зразковий склад агломерату, %: 35...40 Zn; 15...20 Pb; 7...8 SiO₂; 9...10 CaO; < 1,0 S.

У піч подають підігріте до 600 °С повітряне дуття не тільки через фурми, але і у область над верхнім рівнем шихти (12 % від загального об'єму дуття) для досягнення пічними газами температури біля 1000 °С, щоб виключити окислення перегонів. У фокусі печі $t \approx 1400$ °С. Витрата коксу складає 90 % від маси сублимованого цинку (на свинець тепло не витрачається), плюс 20 % від маси шлаку.

У пічних газах міститься, %: 5...7 Zn, 10...13 CO₂, 16...18 CO.

Принцип дії конденсатору засновано на тому, що свинець обмежено розчиняє цинк, розчинність росте з підвищенням температури. Свинець у конденсаторі має температуру 560 °С і містить 2,4 % Zn. У ліквацийній камері від охолоджується до 450 °С, що викликає виділення розчиненого в нім цинку у верхньому рідкому шарі. Цей шар випускають, а охолоджений свинець, що містить 2 % Zn, знов повертають у конденсатор. Компанія печі триває від 4 місяців до 1 року. Склад чорного цинку, %: 98,5...98,8 Zn; 1,1...1,3 Pb; 0,03...0,15 Cd; 0,01...0,05 Cu; 0,005...0,015 Sn; 0,015...0,025 Fe; 0,001...0,008 Ag; 0,01...0,04 As. Чорновий свинець містить 98,5...99,0 %: Pb. У чорновий цинк виходить 91...93 % Zn, а у чор-

новий свинець – до 89 % Pb. Чорнові метали піддають рафінуванню.оборотними матеріалами є пусьєра і дроси (пил, що осів у конденсаторі, і продукти окислення цинку). У оборотні продукти переходить до 15 % від загальної кількості цинку в шихті.

Питома продуктивність печі, т/(м²·добу): по шихті - 12...32, по цинку - 5...13, по свинцю - 2,5...6,0. Площа перетину печі в області фурм 17...27 м².

До переваг IS-процесу відносяться:

- висока продуктивність печей і їх механізація;
- помірна витрата палива;
- можливість комплексно переробляти різноманітну і складну сировину (колективні концентрати, сульфідні руди, промпродукти збагачення і металургійного виробництва).

До недоліків процесу відносяться високі вимоги до якості агломерату, низька якість цинку, необхідність висококваліфікованого обслуговування.

2.6.5 Рафінування металевого цинку

Дистиляційний цинк зазвичай містить значну кількість домішок, %: до 3 Pb, до 0,3 Fe, до 0,5 Cd, а також Cu, As, Sb та ін. Частину такого цинку використовують для цинкування сталі, а більшу частину рафінують. Застосовують різні способи рафінування: ліквацийне, дистиляційне, хімічне, ректифікація.

Ліквацийне рафінування засноване на зменшенні розчинності домішок у цинку з пониженням його температури і відділенням нової фази, яка утворена домішкою, від цинку по різниці їх щільності. Цим способом очищають цинк від свинцю і заліза.

Охолодження цинку до 430...440 °С знижує в нім вміст цинку до 1 %, а заліза - до 0,04 %. В результаті ліквациї утворюються три шари: верхній - рідкий очищений цинк, середній - твердий залізистий цинк і нижній - рідкий свинець, що містить 5...6 % Zn. Операцію проводять у відбивній печі з витримкою для ліквациї протягом 24...36 годин. Вихід, %: грубоочищеного цинку - 90, залізис-

того цинку - 5, свинцю - 1,5, дрoсiв - 2, угар - 1,5. Цинквмістний свинець направляють у свинцеве виробництво, а дрoси і залістий цинк - у оборот.

Мідь, залізо і свинець можливо відділити від цинку дистиляцією з роздільною конденсацією двох фракцій: першої - збагаченої названими домішками при 800 °С, другої - очищеного від домішок цинку при 540 °С. Проте вихід другої фракції невеликий - не більше 60 %, а вміст домішок складає, %: 0,2 Pb, 0,01 Fe, 0,04 Cd.

Хімічне очищення дистиляційного цинку від заліза ведуть до-бавками металевого алюмінію. Для цього рідкий цинк покривають захисним флюсом (95 % карналліту і 5 % кріоліту). У захищений розплав цинку при 600°С вводять алюміній з розрахунку Al:Fe=2:1. Після перемішування тривалістю 3 хвилини дають витримку у 30...50 хвилин. Потім цинковий розплав охолоджують до 550 °С і відстоюють 30...50 хвилин. Рафінований цинк випускають через нижній отвір. У очищеному цинку залишається 0,06 % Fe, але вихід рафінованого цинку 95...97 %.

Очищення ректифікацією цинку проводять після ликвації. Во-на дає найбільш чистий дистиляційний цинк. Очищення ректифікацією проводять у ректифікаційних колонах у дві стадії.

На першій стадії ректифікатом служить цинк, збіднений неле-ткими домішками і збагачений кадмієм.

На другій стадії відгоняється більш летючий кадмій. На пер-шій стадії використовують колону з 50-ми тарілками. На другу ста-дію потрапляє 50...75 % завантаженого цинку, а 25...50 % кубового залишку повертають на ліквацийне рафінування.

Колона другої стадії має 65 тарілок. У цій колоні кубовий за-лишок з флегмою є очищеним цинком. В ньому міститься, %: 0,002 Pb; 0,003 Cd; по 0,001 Cu і Fe. Ректифікат другої колони містить до 40 % Cd. Вихід очищеного цинку 93...95 %, кадмієвого сплаву 0,8 %, дрoсiв 2,3 %, свинцевих залишків від ліквации (гартцинку) 0,2 %.

Необхідність рафінування дистиляційного цинку - один з не-доліків цієї групи способів отримання цинку.

2.7 Вельцювання цинкових кеків

У практиці цинкового виробництва України та СНГ вельцювання - найбільш поширений пірометалургійний процес відновлення цинку з відходів та напівпродуктів. У вивчення і вдосконалення вельц-процесу внесли внесок багато вітчизняних учених і виробничників: В.Л. і В.І. Заблоцькі, Г.А. Комльов, Н.С. Крисенко, Н.В. Ходов, А.В. Колесников та ін.

Суть процесу полягає в тому, що цинквмістний дисперсний матеріал змішують з мілким коксом і при максимальній температурі, що виключає плавлення матеріалу, перемішують шихту для рівномірної газифікації коксу і сублимації цинку по всій масі шихти. Процес вуглетермічного відновлення ведуть в трубчастих печах, що обертаються. Завдяки сильно розвиненій міжфазній поверхні взаємодіючих речовин, тісному контакту активного СО з відновлюваними фазами, а також завдяки відведенню продуктів реакцій процес протікає інтенсивно.

Збереження до кінця процесу відновлюваного матеріалу в твердому стані виключає розчинення залишкових цинквмістних фаз у загальній масі матеріалу. Тому вельцювання дозволяє досягти низьких залишкових концентрацій цинку в переробленому матеріалі. Цьому також сприяє відсутність дифузійних опорів процесу усередині відновного середовища з-за дисперсності твердого відновника і твердих відновлюваних матеріалів.

При вельцюванні перегони окислюються у безпосередній близькості від поверхні шихти. Тому витрати тепла на ендотермічні реакції відновлення значною мірою компенсуються тепловиділенням при окислювальних реакціях. Безперервне перемішування та протитечія газу і шихти у печі, що обертається, забезпечують хороший від'їм тепла шихтою від футеровки печі і від газового шару поблизу шихти, який розігрітий за рахунок окислення возгонів. Завдяки цьому вельц-процес вимагає порівняно невеликої питомої витрати коксу як палива - головним чином на компенсацію тепловтрат з газами, що відходять, і через стінки печі. Унаслідок перерахованих особливостей процесу вельцювання ефективно для переробки твердих дисперсних і небагатих за цинком промпродуктів цинкового,

свинцевого і інших виробництв, а також промпродуктів збагачення і багатих окислених цинкових і мідно-цинкових руд. Процес не обмежує вологість початкових шихт. Він також не вимагає високої кваліфікації обслуговуючого персоналу завдяки простоті устаткування і стійкості режиму. Найбільш поширене вельцювання цинкових кеків і гранульованих цинкових шлаків.

Цинкові кеки містять, %: 17...23 Zn; 2...10 Pb; 0,3...2,0 Cu; 0,1...0,4 Cd; 18...30 Fe; 4...10 S; 0,5...1,0 Mn; 7...12 SiO₂; 0,5...3,5 CaO; 0,3...1,2 MgO і 170...425 г/т Ag.

Вміст цинку у шлаках різних виробництв не однаковий. Так, у шлаках свинцевої плавки міститься 10...17 % Zn, у шлаках мідної плавки 5...10 % Zn; у в шлаках олов'яної плавки 2...8 % Zn.

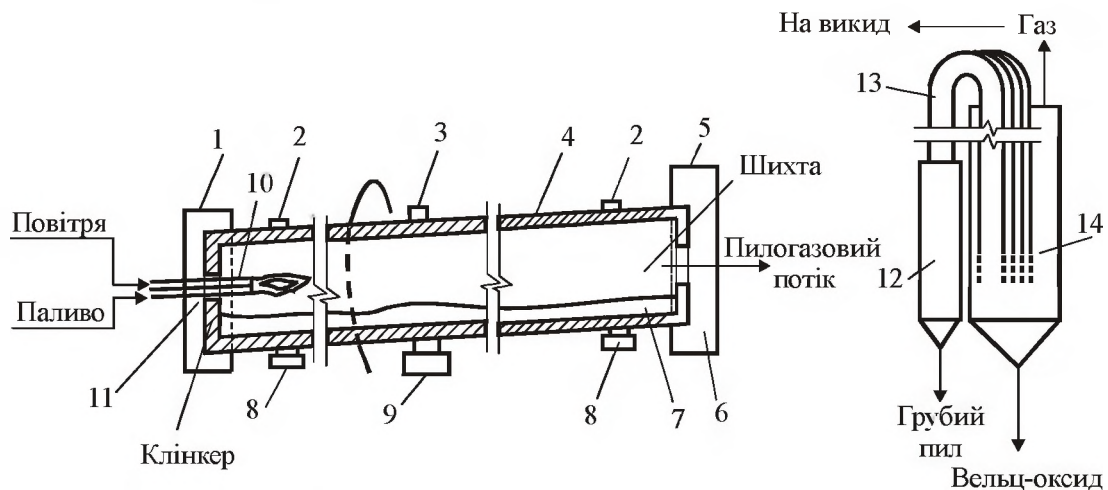
У шлаках свинцевої плавки, окрім цинку, містяться, %: 1,2...3,0 Pb; 0,6...0,8 Cu; 0,5...2,0 S; 18...28 Fe; 20...25 SiO₂; 10...15 CaO; 4...10 Al₂O₃; 1,0...1,5 MgO.

У практиці вельцювання використовують вельц-піч – трубчасту піч, що обертається навколо своєї осі, має невеликий кут нахилу до горизонту для створення направлено переміщення шихти від верхнього завантажувального торця до нижнього торця, через який вивантажують твердий залишок шихти, що переробляється. Цей залишок називають клінкером. Схематично вельц-піч показана на рис. 2.73. Довжина і діаметр вельц-печей звичайно становить 41 і 2,6 м та 50 і 3,6 м. Прагнення до збільшення одиничної потужності агрегатів виявляється у збільшенні розмірів вельц-печей. Так, у Польщі розміри печей досягають 90×4,5 м. Кут нахилу печей регулюється: $i = 2...4$ % від довжини печі, де $i = 100 \sin \alpha$, а α – кут нахилу печі. Швидкість обертання печі $\omega = 0,5...2,0$ об/хвил. Швидкість переміщення шихти у печі (u , м/хвил) і тривалість перебування матеріалу у печі (τ , хвилини) залежать від ω (об/хвил), i (%) і L (м):

$$u = \left(\frac{L \cdot D \cdot \omega \cdot i}{100} \right)^{1/2}; \quad \tau = \frac{L}{u}. \quad (2.125)$$

З нижнього торця печі вдувають повітря, яке підігрівають факельним пальником у період пуску печі для швидкого підйому температури або для поповнення притоку тепла від горіння коксу. При

правильно підбраному режимі процесу палник не потрібен, але він полегшує управління процесом і їм зазвичай користуються. Клінкер висипається з печі до ями з водою, де відбувається його охолодження і грануляція. Газовий потік у печі направлений від нижнього торця до верхнього і створюється напірним вентилятором на нижньому кінці і витяжним вентилятором на верхньому кінці (за пиловловлювачами).



1 – нижня головка печі; 2 – опорні бандажі; 3 – ввінцєва шестерня на привід; 4 – корпус печі; 5 – верхня головка печі; 6 – завантажувальний торець печі; 7 – шар шихти; 8 – опорні ролики; 9 – привід; 10 – коротко-факельний палник; 11 – вихідний торець печі; 12 – пилова камера; 13 – кулери; 14 – рукавні фільтри

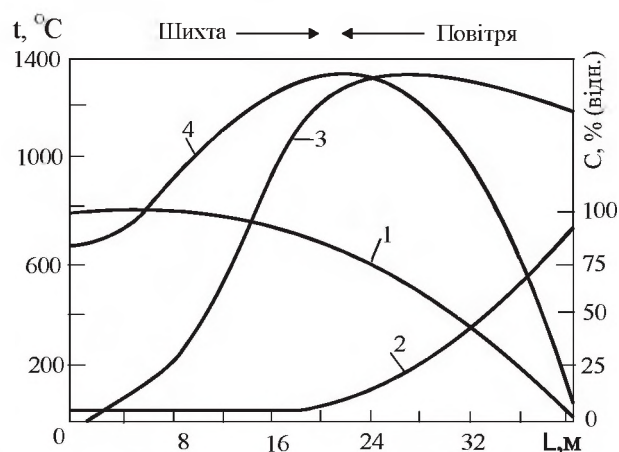
Рисунок 2.73 – Схема вельц-печі

Пило-газовий потік після виходу з печі потрапляє у пилову камеру, де осідає грубий пил від механічного віднесення шихти. Через кулери - батарею труб, через стінки яких газ охолоджується зовнішнім повітрям, газ йде у рукавні фільтри, де уловлюються во-згони (вельц-оксид). Грубий пил з пилової камери повертають у шихту вельцювання, а вельц-оксид зазвичай направляють на вилу-говування. Ступінь заповнення об'єму печі шихтою зазвичай скла-дає 15...20 %, тривалість проходження шихти через піч при $L=40$ м складає 2...3 години, а при $L=90$ м складає 4...5 годин. Максималь-на температура реакційної маси 1100...1350 °С, газів, що відходять, і у пиловій камері 500...650 °С, а в рукавних фільтрах – не вище 110 °С (шерстяна фільтр-тканина) або не вище 250 °С (склоткани-на).

Приблизний тепловий баланс вельц-печі довжиною 41 м складається з наступних статей. Прихід тепла, %: горіння коксика - 75, горіння мазуту (газу) у пальнику - 4, екзотермічні реакції - 21. Витрата тепла, %: газу, що відходять - 40...45, клінкер - 10...15, ендотермічні реакції і нагрів шихти - 2...15, сушка шихти - 10...12, втрати скрізь стінки печі - 10...15.

Для нормальної роботи вельц-печі в шихті створюють відновне газове середовище, а в газовому потоці над шихтою – окислювальну атмосферу. Кисень у дутті витрачається на газифікацію відновника, на спалювання коксу і на окислення возгонів. При повному використанні газоподібного кисню, що потрапляє в шихту, в газовому потоці не повинно бути CO, а вміст CO₂ і O₂ у потоці пов'язаний з об'ємною і лінійною швидкостями повітря, що подається у піч, а також з температурою газового потоку і шихти.

Характерне співвідношення цих параметрів, за даними Н.В. Ходова, представлено на рис. 2.74, з якого видно, що в потоці повітря, поданого у піч, енергійно витрачається кисень на екзотермічні реакції. За рахунок цього і частково за рахунок розжареної шихти різко розігрівається газовий потік, але на відстані 12 м від завантажувального торця печі практично витрачається весь кисень. Далі газ служить лише носієм тепла для сушки і розігрівання шихти і вивантажувачем возгонів. Теплообмін між газом і шихтою знижує їх температури на виході з печі.



1 – C_{CO₂}; 2 – C_{O₂}; 3 – температура шихти; 4 – температура газового потоку

Рисунок 2.74 – Зміна параметрів стану у вельц-печі по її довжині L від завантажувального торця

Компоненти возгонів мають різну здібність до окислення: $Zn_{\text{пар}}$ окислюється значно легше, ніж PbS , $Cd_{\text{пар}}$, CdS . Для повноти окислення возгонів, що підвищує їх якість, підвищують C_{O_2} у газах, що відходять, шляхом підсосу "вторинного" повітря на виході газів з печі. Для інтенсифікації горіння коксу і возгонів, а також для підвищення C_{O_2} в газах, що відходять, можна збагатити первинне повітря киснем.

Оптимальний режим вельцювання і показники процесу залежать від хімічного, фазового і гранулометричного складу шихти. Ці умови мають важливе значення для процесу.

Шихта для вельцювання складається з окисленого матеріалу і мілкового коксу. Кокс служить паливом, відновником і "осушувачем" – речовиною, що всмоктує розплавлену частину шихти. Тому кількість коксу в шихті більше необхідного для згорання, і в клінкері міститься "осушуюча" частина коксика. Для пониження температури займання палива 20...30 % коксу замінюють вугіллям тієї ж крупності - штибом. Крупність коксу повинна бути оптимальною. Дрібні фракції інтенсивно горять і виносяться з пило-газовим потоком. Це надмірно підвищує температуру реакційної маси, вона оплавляється і знижується відгін металів, а також погіршується якість возгонів. Крупний кокс недостатньо активний з-за обмеженої питомої поверхні.

Скачування коксового пилу з шихтою у гранули усуває відмічені негативні явища і підвищує продуктивність процесу, але це досягається додатковою операцією грануляції шихти.

У вельц-матеріалі, який дрібніше коксика, повинні бути обмеженим вміст основних металів (Zn , Pb), що відгоняться, і їх співвідношення. Верхня межа вмісту цинку і свинцю обумовлена часом перебування матеріалу в печі. Емпірично встановлено, що для печі з $L=41$ м сумарний вміст цинку і свинцю не повинен перевищувати 22...25 %, з них не більше 5 % Pb . При більшому вмісті цих металів вони не встигають сублімувати у достатній мірі. Обмеження вмісту свинцю у матеріалі викликане утворенням легкоплавкого штейну, який скупчується окремим рідким шаром під шаром шихти. Підвищення вмісту міді у шихті до 2 % ще більш збільшує кількість

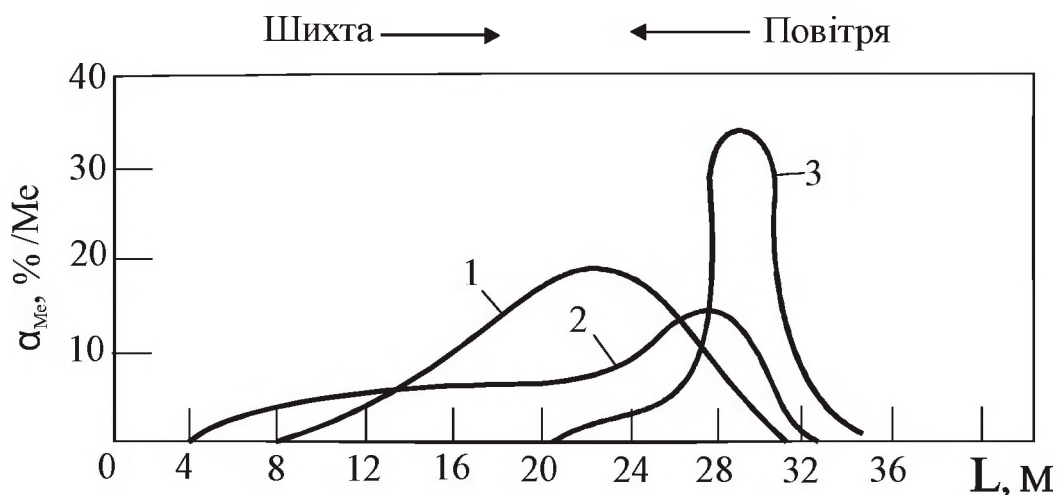
штейну і підсилює шкідливий вплив свинцю з-за утворення легкоплавкої евтектики сульфідами свинцю і міді. В результаті агресивний штейн скупчується у розвантажувального отвору печі й роз'їдає футеровку. Крім того, перехід свинцю і частини цинку в штейн знижує витягування цих металів у вельц-оксида. Нижня межа вмісту металів, що відгоняються, у початковому матеріалі обмежена економічними міркуваннями - вмістом цинку зазвичай не нижче 6 %. Якщо в матеріалі багато свинцю, то його шихтують з іншим матеріалом, в якому міститься достатньо цинку.

Важливо, щоб в процесі вельцювання матеріали не оплавлилися в значній мірі, інакше припиняються відновні реакції в шихті, оскільки легкий коксик спливає в щільнішому розплаві. Тому прагнуть при вельцюванні підтримувати шихту "сухою". Проте якщо вельц-матеріал містить значну кількість кремнезему (15...20 % SiO_2), то утворюється шлаковий розплав і процес ведуть у "напіврідкому" стані шихти: тверда шихта пересипається, але рясно змочена розплавом. Такий режим менш продуктивний.

По характеру процесів, що протікають на різних ділянках печі, її можна розділити на наступні зони: 1 – підготовчу, 2 – сублімації, 3 – формування клінкеру. Розміри цих зон у печі довжиною 41 м наступні: $L_1=8...10$ м; $L_2=25...29$ м; $L_3=3,5...5,0$ м.

У підготовчій зоні шихта розігривається, з неї віддаляється волога, сульфати частково розкладаються до оксидів (ступінь десульфуризації досягає 35...50 %) і відновлюються до сульфідів, Fe_2O_3 відновлюється до Fe_{1-x}O , а залізо, що зв'язане у $\text{ZnO}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$ відновлюється до $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$. Ймовірно, в цій зоні кремнієва кислота взаємодіє з сульфатами цинку і свинцю, зв'язуючи їх в силікатне скло з частковою десульфуризацією. У зоні формування клінкеру йде догорання коксу і завершуються твердофазні процеси.

Найбільш важливі перетворення відбуваються у зоні сублімації, де, за даними Н.С.Крисенко, ділянки інтенсивної сублімації кадмію, цинку і свинцю не співпадають і слідує по ходу шихти у порядку перерахування (рис. 2.75) відповідно до росту температури і кінетики відгону їх летючих форм: Cd^0 , Zn^0 , CdS , PbS .



1 – свинець; 2 – цинк; 3 – кадмій

Рисунок 2.75 – Ступінь сублімації металів α_{Me} на 1 м довжини печі L від завантажувального торця

У зоні сублімації з $(Zn, Fe)O \cdot (Fe, Mn)_2O_3$ утворюються ZnO і Fe_3O_4 , а останній перетворюється на $Fe_{1-x}O$. Далі ZnO і $Fe_{1-x}O$ відновлюються до металів і одночасно частково зв'язуються у силікати і алюмінати в результаті взаємодії з кремнеземом і глиноземом. Спостерігається виділення ZnS і Fe^0 з силікатного розплаву. Свинець по ходу матеріалу в печі з сульфатного переходить в сульфідний, металевий і силікатний.

Зону сублімації можна розширити введенням "вторинного" повітря у піч, підвищенням C_{O_2} в дутті добавками технічного кисню, підсушуванням кеків. Розширення цієї зони дозволяє підвищити продуктивність вельц-печі, або ступінь відгону металів, або верхню межу вмісту цинку у вельц-матеріалі.

Питому продуктивність вельц-печей Q виражають або масою переробленої шихти, або масою цинку і свинцю у отриманих возгонах, віднесеною до 1 м^3 внутрішнього об'єму печі за добу. Продуктивність за возгонами (сублімаційна здатність) Q_v більш характеристична, ніж продуктивність по шихті $Q_{ш}$, оскільки за інших рівних умов Q_v менше залежить від вмісту Zn і Pb в шихті і якоюсь мірою пов'язана з витяганням металів у возгони.

При сприятливому складі шихти для печей з $L=41 \text{ м}$ $Q_v=0,15 \dots 0,2 \text{ т}/(\text{м}^3 \cdot \text{добу})$, але при підвищенні вмісту Pb в шихті, тобто при зменшенні $Zn: Pb$ від 15 до 5, знижується Q_v до 0,125, а далі падає ще різкіше, за даними В.Л. і В.І. Заблоцьких (рис. 2.76).

Продуктивність печі прямо пропорційна частці довжини зони сублімації від загальної, відношенню Zn / Pb в шихті, температурі у зоні. Вельцювання раймовки за умовами і показниками аналогічно вельцювання цинкових кеків. Поведінка окислених цинкових руд при вельцюванні характеризується більшою плавкістю шихт і інтенсивним зростанням залізистих настилів. Вельцювання руд поліпшується при підшихтовці цинкових шлаків.

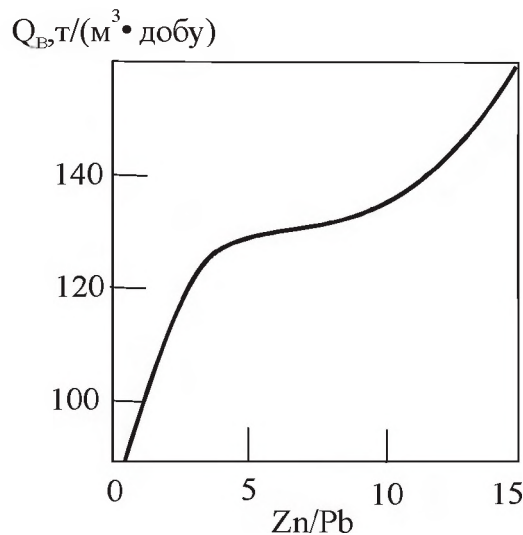


Рисунок 2.76 – Сублімаційна здатність вельц-печі $Q_{в,т}$, залежно від співвідношення Zn/Pb (по масі) в цинковому кеку

Головною причиною порушення процесу вельцювання є утворення настилів, що знижують продуктивність печі і порушують нормальний рух шихти в ній. Настилі на футеровці або гарнісаж стінок печі утворюється з-за змочування в'язким шлаковим розплавом. На це "клейове" мастило налипають або з неї виділяються тугоплавкі дисперсні фази, що створюють наповнювач. Подібні композиції з в'язкого шлаку і наповнювача тугоплавкі, а при розм'якшенні мають ще більшу в'язкість, чим сама шлакова зв'язка. Процес зростання настилів відбувається періодично, про що свідчить її шарувата макроструктура. Настилі у печах розмивають шляхом збільшення вмісту коксу в шихті, що дозволяє підвищити температуру реакційної маси. Продуктами вельцювання матеріалів є вельц-оксид, грубий пил і клінкер.

Вельц-оксид - проміжний продукт, що переробляється гідрометалургійно у цинковому виробництві. Грубий пил - оборотний продукт, що повертається на вельцювання. Клінкер є напівпродук-

том, який при достатньому вмісті міді переробляється у мідному виробництві, а інакше є відвальним продуктом і зберігається у відвалах підприємства для майбутнього використання, тому що містить благородні метали, свинець і цинк.

Основними складовими клінкеру є, %: Fe - 30...50 (велика частина у вигляді металу), кокс - 15...20; склоподібна силікатна фаза - 30...45. Якщо переробляється кек, то в клінкері більше металевого заліза, а якщо в шихті багато шлаку, то в клінкері більше склоподібної фази. Вміст металів у клінкері наступний, %: 0,7...1,8 Zn; 0,15...1,50 Pb; 0,9...3,0 Cu. Головні цінності в клінкері складають благородні метали (вміст срібла 250...700 г/т), і якщо вміст міді в ньому не менше 2,0...2,5 %, то клінкер рентабельно переробляти в мідному виробництві.

У вельц-оксидах міститься, %: 58...65 Zn; 10...13 Pb; 0,6...1,1 Cd; 1,6...3,0 S. У вельц-оксиді, окрім основної фази ZnO, містяться ZnS, PbS, Zn₂SiO₄, Pb₂SiO₄, сульфати Zn, Pb, Ca, Mg, ZnFe₂O₄ і пилоподібний вуглець. Серед перерахованих з'єднань є нелеткі, які потрапляють у вельц-оксид в результаті виносу пилу з вельц-печі. Якість вельц-оксидів визначається вмістом в них відновників (шкідливих для гідрометалургійної технології цинку) і кислоторозчинних форм цинку, кадмію, індію. Звичайний їх зміст складає, % (відн.): 91...98 Zn; 35...80 Cd; 60...70 In. Головними нерозчинними формами є сульфіди. Тому якість возгонів підвищується при збільшенні вмісту кисню в газах, що відходять (кисень окисляє вуглець і сульфідну сірку). Для цих цілей досить підвищити C_{o2} в газах до 1 %. Окислення вуглецю і S²⁻ в возгонах інтенсифікується при підвищенні температури газів на виході з печі до 700...750 °C.

Вельцювання цинкових кеків при витраті коксу 35...45 % дає наступний вихід продуктів, %: клінкеру - 60, возгонів - 35, грубого пилу - 5. При витраті коксу 45...55 % вельцювання шлаків дає вихід, %: клінкеру - 75...80, возгонів - 20...25, грубого пилу - 5.

Залежно від складу шихти, що переробляється, ступінь відгону металів різний і досягає в кращому разі наступних значень, %: 93 Zn; 95 Pb; 97 Cd; 80 In; 100 Tl.

2.8 Виробництво кадмію з мідно-кадмієвих кеків

Мідно-кадмієві кекі служать основною первинною сировиною для отримання кадмію. Їх склад залежить від типу, і умов очищення цинкових розчинів цементациєю. За вмістом кадмію і масовому співвідношенню Cd / Zn мідно-кадмієві кекі можна класифікувати:

- багаті кекі, у яких 8 ... 12 % Cd і $(\text{Cd}/\text{Zn})=0,8...1,2$;
- середні кекі, у яких 5...8 % Cd і $(\text{Cd}/\text{Zn})=0,4...0,3$;
- бідні кекі, у яких 2...5 % Cd і $(\text{Cd}/\text{Zn})=0,07...0,17$.

Технологія переробки Cu-Cd кеків визначається їх складом, і способами розділення компонентів, що містяться в них. Оскільки в ці кекі неодмінно входять мідь, кадмій і цинк, то операції їх розділення є обов'язковою у будь-якій технології.

Спочатку проводять вилуговування - з кеку вибірково розчиняють кадмій і велику частину цинку, залишаючи мідь в осаді. Потім з розчину вибірково осаджують кадмій, залишаючи цинк в розчині. Це досягається цементациєю Cd^{2+} на цинку. Таке розділення часто доповнюється електролітичним осадженням кадмію і неодмінно доповнюється окислювальним рафінуванням від цинку кадмієвого осаду при його плавці на чушки. Оскільки при вилуговуванні Cu-Cd кеків разом з кадмієм і цинком розчиняються в значній мірі нікель, кобальт, телур і в малому ступені мідь, свинець, то попутно з розділенням кадмію і цинку або спеціальними операціями з розчину або з металевого кадмію при його плавці видаляють деякі з цих домішок. Оскільки кадмій володіє сильно вираженою схильністю до дендритної кристалізації при відновленні з розчину, то цементний осад кадмію має рихлу морфологічну структуру і тому називається кадмієвою губкою.

Вилуговування мідно-кадмієвих кеків ведуть відпрацьованим цинковим електролітом. Оскільки розчиняють металевий кадмій, то кек повинен бути заздалегідь окислений (раніше це робили витримкою кеку на повітрі) або вилуговування ведуть в окислювальних умовах. Для цього в пачуки разом з кеком і відпрацьованим цинковим електролітом завантажують MnO_2 і розчин CuSO_4 . Електроліт витрачають з розрахунку на залишкову кислотність $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1,5...4,0$ г/дм³. Вилуговування періодичне, у одну стадію.

Якщо кек бідний, то режим вилуговування наступний: $\tau=12...20$ годин, $t=70...90$ °С; Т:Ж=1:(7...9); $C_{Cu}=1,5...3,0$ г/дм³. Вилуговування завершують нейтралізацією розчину до рН=4,6...5,0 добавкою невеликої кількості кеку для гідролітичного осадження заліза, а з ним міді, миш'яку, сурми. Отриману пульпу або відразу фільтрують, або розділяють в згущувачі, а нижній злив фільтрують.

При вилуговуванні в першу чергу розчиняється сульфат цинку, потім металеві цинк і з відставанням кадмій, а також кобальт, нікель, телур. Склад розчину наступний, г/л: 8...12 Cd, 110...130 Zn; 0,5...1,0 Cu; 0,10...0,35 Co; 0,4...1,3 Ni; 0,15...0,20 Sb; 1...3 твердої суспензії. Склад мідного кеку, %: 25...35 Cu; 6...10 Zn; 0,4...1,0 Cd. Вихід мідного кеку складає 8...30 % від маси початкового мідно-кадмієвого кеку. Якщо Cu-Cd кек багатий або середній, то вилуговування його відпрацьованим цинковим електролітом ведуть так само, як описано вище, але при початковому Т:Ж=1:(3...5) і нейтралізацію розчину при завершенні операції здійснюють вапном або продуктом, що містить ZnO, а не початковим кеком, оскільки кеки цього типу не володіють нейтралізуючою здатністю.

Багатий Cu-Cd кек раціонально вилуговувати не відпрацьованим цинковим електролітом, а розчином H₂SO₄, що підвищує Cd/Zn в розчині. Так, багатий кек, який отриманий при "холодно-гарячому" очищенні, вилуговують в розчині H₂SO₄ (25...30 г/дм³) при 80 °С з продувкою повітря або добавкою MnO₂ і отримують розчин, в якому Cd/Zn≈1. Розділення цементациєю цинку і кадмію з розчинів від вилуговування Cu-Cd кеків здійснюють в різноманітних варіантах.

У одному з них розчин, що отриманий при вилуговуванні бідного кеку, піддають глибокому очищенню від Cu²⁺ до 0,1...0,4 мг/дм³ обробкою розчину цинковим пилом і сульфідом ZnS, а від Pb²⁺ до 1,5...2,0 мг/дм³ обробкою розчину карбонатом SrCO₃ або молібдатом (NH₄)₂MoO₄. Потім форсованою цементациєю на цинковому пилу за рахунок інтенсивного перемішування у відцентрових реакторах-сепараторах (ЦРС) і послідовної обробки звичайного і багатого кадмієвих розчинів осаджують кадмієву губку, у якій міститься 99,5 % Cd і 0,2 % Zn. Губку брикетують, плавлять і при цьому рафінують від нікелю металевим алюмінієм, від цинку –

NaOH, від телуру - NH_4Cl , а потім відливають у чушки. У розчині після осадження кадмієвої губки залишається велика частина Pb^{2+} і Co^{2+} . Розчин очищають цементацією від Pb^{2+} в ЦРС цинковим пилом і від Co^{2+} - ксантогенатом калію, а потім утилізують на виробництво цинкового купоросу. У цьому способі завдяки високому ступеню використання цементатору за рахунок дуже глибокого гідродинамічного усунення дифузійних опорів процесу і принципу протитечії вдається в одну стадію підвищити відношення Cd/Zn від 0,05...0,08 в розчині (при $C_{\text{Cd}}=7\text{...}10 \text{ г/дм}^3$) до 500 у губці. Переваги способу: проста технологія і мала витрата цементатору (0,7 кг цинкового пилу на 1 кг Cd). До недоліків відносяться складність ЦРС і їх експлуатації. Якщо розділення цементацією кадмію і цинку з розчину від вилуговування Cu-Cd кеку є не остаточним, а завершується електролізом, то цементація повинна бути вельми глибокою, оскільки для електролізу CdSO_4 потрібний електроліт, в якому навіть після значного виснаження по кадмію концентрації C_{Cd} і C_{Zn} повинні бути близькі. Досягнення такого розділення вимагає двократного осадження цементацією Cd^{2+} і розчинення кадмієвих губок, що утворюються. Це не тільки складніше технологічно, але і зв'язано з великою витратою цинкового пилу. Проте електролітичне завершення розділення кадмію і цинку має певні переваги: по-перше, електролітичний кадмій з розчину з високим відношенням Cd/Zn не вимагає додаткових очищень, по-друге, електролітичне завершення розділення менш трудомістке, чим цементація на цинкових листах з подальшим рафінуванням при переплавленні кадмієвої губки. Ці переваги роблять такий варіант розділення цементації кадмію і цинку найбільш поширеним у практиці СНГ.

За інших рівних умов при електролітичному розділенні кадмію і цинку кінцевий кадмієвий осад менше забруднюється такими домішками, як мідь, свинець, телур. Тому попереднє розділення цементацією кадмію і цинку не вимагає попутного додаткового глибокого очищення кадмієвого розчину від цих домішок. Але наявність в розчині шкідливих для електролізу домішок Ni^{2+} і Co^{2+} вимагає їх видалення з розчину ZnSO_4 перед поверненням у цинкове виробництво або утилізації забруднених розчинів поза цинковим виробництвом. Крім того, при істотному вмісті телуру у розчині від

вилуговування Cu-Cd кеку необхідно виділити його в хімічний концентрат, придатний для переробки на товарний телур. Залежно від того, як поєднується, з одного боку, двократне послідовне осадження цементациєю і розчинення первинної і вторинної проміжних губок, а з іншого боку, вивід з технологічного циклу кобальту, нікелю і телуру, використовують різні варіанти розділення цементациєю кадмію і цинку. Один з варіантів передбачає первинну кадмієву губку осаджувати на цинковому пилу селективно, тобто осаджувати Cd^{2+} , а увесь Co^{2+} і велику частину Ni^{2+} залишати у розчині. Цей розчин потім очищають від Co^{2+} і Ni^{2+} та повертають у цинкове виробництво. Первинну кадмієву губку розчиняють. Розчин, що утворюється, має більш великі значення S_{Cd} і Cd/Zn , чим початковий розчин від вилуговування Cu-Cd-кеку. З первинного розчину на цинковому пилу неповно осаджують Cd^{2+} у вторинну кадмієву губку так, щоб у розчині, що залишився, S_{Cd} і відношення Cd/Zn були близькі відповідним величинам у початковому розчині, до якого цей залишковий розчин приєднується. Вторинна губка розчиняється, і цей вторинний розчин служить електролітом для електролізу $CdSO_4$.

У Польщі розроблено спосіб, у якому замість традиційного для кадмієвого виробництва цементатору - цинку використовується алюміній, як більш активний. Це дає ряд переваг: мала витрата цементатору, поліпшення якості кадмієвої губки, інтенсифікація і здешевлення процесу. Але є і недоліки: велика піроформність і окисляємись порошку алюмінію, який, є продуктом сторонніх виробництв на відміну від цинкового порошку. Крім того в цинкові розчини вводиться стороння домішка.

Електролітичне розділення кадмію і цинку з багатого кадмієвого розчину ведуть або з отриманням компактного катодного осаду кадмію, або з отриманням на катоді кадмієвого порошку, що обсипається. Особливості електрокристалізації кадмію - підвищена у порівнянні з цинком схильність до утворення дендритів і знижена чутливість до шкідливого впливу домішок на структуру катодного осаду і на вихід металу за струмом. Перша особливість вимагає низьких температур, а для отримання компактних осадів - низьких J_k . Друга особливість дозволяє мати в електроліті значний максималь-

ний вміст шкідливих домішок. Електроліз CdSO_4 ведуть у періодичному режимі на виснаження електроліту з отриманням компактного або порошкового кадмієвого осаду.

Режим і показники електролізу з отриманням компактного катодного осаду наступні: $t=25\text{...}30\text{ }^\circ\text{C}$, $J_k=30\text{...}60\text{ А/м}^2$, напруга на ванні $2,3\text{...}2,5\text{ В}$. Для поліпшення якості катодних осадів у розчин додають столярний клей (ПАР) в кількості $2\text{...}5\text{ г}$ на 1 кг осаду кадмію. Електроліт може містити від 100 до 200 г/дм^3 Cd при $C_{\text{Zn}} < 40\text{...}50\text{ г/дм}^3$ і вмісті інших шкідливих домішок, що не перевищує, мг/дм^3 : Ni^{2+} $100\text{...}200$; Co^{2+} $40\text{...}50$; Fe^{2+} $150\text{...}200$; As або Sb $1,0$; Tl $20\text{...}30$. У кінцевому електроліті $C_{\text{Cd}}=30\text{...}40\text{ г/дм}^3$, а $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=150\text{...}180\text{ г/дм}^3$. Час електролізу - одна доба. Вихід за струмом складає 90% . Питома витрата електроенергії $\sim 1300\text{...}1400\text{ кВт}\cdot\text{год/т}$, к.к.д. енерговитрат $\sim 70\%$. Електроди листові, катодом служить алюміній, анодом - свинець. здирання катодних осадів ручне з подальшою плавкою на чушки. Режим і показники електролізу CdSO_4 на порошковий катодний осад наступні: $t=18\text{...}22\text{ }^\circ\text{C}$, початкова напруга на ванні $8,5\text{...}11,0\text{ В}$, кінцева $3\text{...}4\text{ В}$. $J_k=550\text{...}600\text{ А/м}^2$. Початковий склад електроліту, г/дм^3 : Cd $120\text{...}160$; Zn $20\text{...}30$; H_2SO_4 $15\text{...}20$; Ni $0,16\text{...}0,20$; Cl $0,10\text{...}0,12$; Pb $(0,5\text{...}3,5)\cdot 10^{-3}$; As або Sb $(0,1\text{...}0,2)\cdot 10^{-3}$; Cu $(5\text{...}10)\cdot 10^{-3}$.

Кінцевий склад електроліту, г/дм^3 : Cd $17\text{...}20$; H_2SO_4 $115\text{...}135$. Тривалість електролізу $26\text{...}34$ годин, вихід за струмом $90\text{...}98\%$. Свинцеві листові аноди поміщені у мішки з фільтротканини для захисту порошкового кадмію від забруднення свинцевим шламом, катоди трубчасті із неіржавіючої сталі або титану. Катоди і електроліт охолоджують проточною усередині катодних трубок водою. Осад кадмію мимоволі обсипається у вигляді порошку у міру виділення. Катодний осад промивають, брикетують і плавлять на чушковий кадмій. Електролітичне відновлення Cd^{2+} при високій щільності струму має переваги перед електролізом на щільний осад кадмію: велика продуктивність і виключення ручної здирання катодного кадмію. Апаратура, що вживається у кадмієвому виробництві, аналогічна апаратурі, що використовується у гідрометалургії цинку.

Питання до розділу 2

1. Основні фізичні, механічні і хімічні властивості цинку.
2. Застосування цинку, світова структура споживання.
3. Баланс світового ринку цинку, динаміка рівня цін.
4. Марки цинку і сплавів на його основі, їх хімічний склад.
5. Характеристика цинкових руд і концентратів.
6. Основні способи виробництва цинку.
7. Технологічні схеми піро- та гідрометалургійного одержання цинку.
8. Мета випалу цинкових сульфідних концентратів, вимоги до недогарку-порошку і агломерату.
9. Перетворення, що відбуваються при випалі цинкових концентратів.
10. Особливості термодинаміки і кінетики окислення сульфідів.
11. Суть випалу у стані псевдозрідження.
12. Схема циліндрової печі КС.
13. Схема ланцюга апаратів обпалювального цеху.
14. Умови, які необхідні для випалу цинкових концентратів у КС.
15. Особливості випалу перед дистиляцією.
16. Типи вилуговування цинкової сировини.
17. Хімізм взаємодій при вилуговуванні.
18. Особливості термодинаміки і кінетики процесів вилуговування.
19. Можливі типи продуктів руйнування золей.
20. Конструкція агітаторів: пачуків, механічних і киплячого шару.
21. Апаратура для розділення пульп вилуговування.
22. Технологічні схеми вилуговування огарку з неповним та з повним розчиненням цинку.
23. Технологічні схеми вилуговування возгонів.
24. Гідролітичне осадження домішок з цинкового розчину.
25. Очищення цинкових розчинів від домішок методом цементації.
26. Устаткування для фільтрації пульп кеків очищення розчинів.
27. Хімічні методи очищення розчинів від домішок.
28. Мета і суть електролітичного відновлення цинку.
29. Основні показники електролізу цинку.
30. Катодний і анодний процеси електролізу цинку.
31. Послідовні стадії електролізу на міжфазній поверхні електрод-розчин..
32. Участь домішок в електродному процесі.
33. Устаткування електролізних ванн.
34. Варіанти підведення струму до електролізних ванн.
35. Основні режимні параметри електролізу цинку.
36. Конструкція електропічі для плавки катодного цинку.
37. Технологічні переваги автоклавного вилуговування.
38. Різновиди автоклавного вилуговування цинкмістних сульфідних концентратів.

39. Технологічні схеми переробки концентратів автоклавним аміачним вилуговуванням.
40. Основні реакції автоклавного сірчаноокислого вилуговування сульфідів.
41. Технологічні параметри автоклавного вилуговування цинквмістних концентратів.
42. Особливості автоклавного низько- та високотемпературного сірчаноокислого вилуговування цинкових концентратів.
43. Робота горизонтального чотирьохкамерного автоклаву.
44. Суть солянокислого вилуговування мідно-нікелевого файштейну.
45. Технологічна схема переробки цинкових концентратів ВНІЦВЕТ-МЕТ.
46. Особливості технології Альбїон.
47. Технологічна схема переробки цинкових концентратів Оутотек.
48. Мета і суть пірометалургійній схемі технології одержання цинку.
49. Перетворення, що відбуваються у відновних умовах з фазами, що містять цинк.
50. Особливості термодинаміки і кінетики відновлення цинку вуглецем.
51. Суть дистиляції цинку у горизонтальних і вертикальних ретортах.
52. Особливості дистиляції цинку у шахтній і руднотермічній електропечах
53. Дистиляція цинку у шахтних печах IS-процесу.
54. Способи рафінування металевого цинку.
55. Вельцювання цинкових кеків і гранульованих цинкових шлаків.
56. Схема вельц-печі.
57. Показники процесу вельцювання цинкових кеків.
58. Особливості переробки мідно-кадмієвих кеків.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Состояние и перспективы развития цветной металлургии Украины / Под ред. В.А. Попова. – Донецк: Издательский дом «Кальмиус», 2008. - 300с.
2. Тяжелые цветные металлы и сплавы. Справочник, Т1, Изд. ЦНИИЭИцветмета. - М.: Металлургия, 1999. - 379 с.
3. Фортунатов Н.С. Комплексная переработка сульфидных руд. Изд. АВН УкрССР. - Киев: Наукова думка, 1959. - 184 с.
4. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. - М.: Металлургия, 1982. - 352 с.
5. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. - М.: Металлургия, 1985. - 263 с.
6. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявский Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1983. - 423 с.
7. Лоскутов Ф.М. Металлургия свинца. -М.: Металлургия, 1965. - 528 с.
8. Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка промпродуктов. - М.: Металлургия, 1977. - 280 с.
9. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1971. - 503 с.
10. Диев Н.П., Гофман И.П. . Металлургия свинца и цинка. - М.: Металлургия, 1961. - 406 с.
11. Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Кафтаненко А.Я. Свинец вторичный. - Донецк: ДонНТУ, 2005. - 245 с.
12. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Шевелев А.И. Металлургия цветных металлов. - Донецк: ДонНТУ, 2007. - 462 с.
13. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. - М.: Металлургия, 1985. - 263 с.
14. Уткин Н.И. Производство цветных металлов. – М.: Интернет Инжиниринг, 2000. - 442 с.
15. Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. Технология металлургического производства цветных металлов. – М.: Металлургия, 1986. - 368 с.
16. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов. Учебник для ВУЗов, 2003. – 480 с.
17. Набойченко С.С. Автоклавная переработка медно-цинковых и цинковых концентратов. - М.: Металлургия, 1989. - 112 с.
18. Лякишев Н.П. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справ.: В 3т. - М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. - 992 с., 1997. Т. 2. – 1024 с.; 2001. Т. 3. Кн. 1. – 872 с.; 2000. Т. 3. Кн. 2. – 448 с.
19. Ванюков А.В., Зайцев В.Я., Теория пирометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1973. – 504 с.
20. Рыжонков Д.М. Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1987. – 391 с.
21. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1986. – 463 с.

22. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. - М.: Metallurgy, 1986. – 221 с.
23. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. - М.: Metallurgy, 1985. – 344 с.
24. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. - М.: Metallurgy, 1988. – 559 с.
25. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. - М.: Metallurgy, 1987. – 240 с.
26. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. - М.: Metallurgy, 1994. – 440 с.
27. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 1999. – 509 с.
28. Кривандина В.А. Теплотехника металлургического производства. Учебник для ВУЗов. - М.: МИСИС, 2002. – 1280 с.
29. Галкин А.М. Реологические свойства цветных металлов. Научное издание, 2003. – 320 с.
30. Падерин С.Н., Филиппов В.В. Теория и расчеты металлургических систем и процессов. - М.: МИСиС, 2001. – 334 с.
31. Линчевский Б.В. Физическая химия. - М.: МГВМИ, 2001. – 255 с.
32. Коротич В.И. Metallurgy. Учебник для вузов. - Екатеринбург: УГТУ, 2001. – 395 с.
33. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. - М.: Metallurgy, 1977. – 466 с.
34. Онаев И.А., Спитченко В.С. Восстановление сульфидов. - Алма-Ата: Наука, 1988. – 144 с.
35. Набойченко С.С., Агеев Н.Г., Дорошкевич А.П. Процессы и аппараты цветной металлургии. - Екатеринбург: УГТУ, 1997. – 648 с.
36. Пастухова Э.А. Физическая химия и технология в металлургии. - Екатеринбург: УрО РАН, 1996. – 324 с.
37. Дамаскин Б.Б., Петрий О.П. Основы теоретической электрохимии. - М.: Высшая школа, 1978. - 239 с
38. Старк С.Б. Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве, 2-е изд. перераб. - М.: Metallurgy, 1990. – 400 с
39. Бередерий О.Г., Микшевич Н.В. Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии. - М.: Metallurgy, 1992. – 192 с.
40. Равич Б.М., Охладников В.П., Лыгач В.Н., Менковский М.А. Комплексное использование сырья и отходов. - Л.: Химия, 1988 – 288 с.
41. М. Дж. Колли Новые способы извлечения металлов. - М.: Metallurgy, 1987. – 276 с.
42. Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенников М.Г. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. - М.: Metallurgy, 1988. – 511 с.
43. Цымбал В.П., Мочалов С.П., Калашников С.Н. Модели и механизмы самоорганизации в технике и технологиях. - Новокузнецк: СибГИУ, 2002. – 400 с.

Володимир Петрович Грицай
кандидат технічних наук, професор

Віктор Миколайович Бредихін
кандидат технічних наук, доцент

Іван Федорович Червоний
доктор технічних наук, професор

Володимир Іванович Пожуєв
доктор фізико-математичних наук, професор

Микола Олександрович Маняк
доктор технічних наук, професор

Олександр Вольфович Рабинович
доктор технічних наук, професор

Олександр Іванович Шевелєв
доктор технічних наук, професор

Володимир Сергійович Ігнат'єв
кандидат технічних наук, професор

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Частина 5

Металургія важких металів

Книга 1

Технологія свинцю та цинку

Підручник

Підписано до друку 07.10.2011р. Формат 60х84 1/32. Папір офсетний.
Умовн. друк. арк. 26,7. Наклад 500 прим.
Видавничий договір № 8у/11.

Запорізька державна інженерна академія
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів
видавничої справи ДК № 2958 від 03.09.2007 р.

Віддруковано друкарською
Запорізької державної інженерної академії
з комп'ютерного оригінал-макету

69006, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226,
ЗДА,
тел. 2-238-240