

На правах рукописи

ХАРЧЕНКО Елена Михайловна

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА  
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ  
ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 05.16.07 – Metallургия техногенных и вторичных ресурсов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Республиканском государственном предприятии «Карагандинский государственный индустриальный университет» (Республика Казахстан) и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор технических наук, доцент  
Жумашев Калкаман Жумашевич

Официальные оппоненты: Мамяченков Сергей Владимирович,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры  
металлургии тяжелых цветных металлов

Мальцев Геннадий Иванович,  
доктор технических наук, ОАО  
«Уралэлектромедь», главный специалист  
исследовательского центра

Ведущая организация ОАО «Уралмеханобр»

Защита состоится 14 июня 2013 года в 15<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан 8 мая 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук

Дмитриев  
Андрей Николаевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Пирометаллургическое производство цветных металлов характеризуется образованием большого количества отходов производства, основными из которых являются шлаки. Так на медеплавильных заводах при производстве тонны меди выделяется 2-4 т шлаков плавильного, конвертерного и рафинировочного переделов. Комплексное использование техногенных отходов, к которым относятся шлаки, создает предпосылки для экономии природных ресурсов и укрепления минерально-сырьевой базы цветных металлов. Одновременно с этим улучшится экологическая обстановка в районах действия предприятий вследствие высвобождения занятых отходами земель и уменьшения воздействия на окружающую среду химически активных составляющих шлака (соединения мышьяка, меди, серы и т.д.), взаимодействующих, при хранении, с воздухом и осадками.

В настоящее время на Балхашском горнометаллургическом комбинате (БГМК) шлаки подвергают флотационной переработке с извлечением в концентрат части меди, находящейся в сульфидной и металлической формах. Однако это мероприятие не решает вопроса утилизации хвостов флотации шлака и старогодних отвалов.

Одним из перспективных направлений переработки шлаков представляется их восстановительная обработка с переводом железа в металлическое состояние с последующим использованием материала для нейтрализации сернокислых растворов, в частности – отработанного медного электролита.

Представленная работа направлена на изучение особенностей твердофазного восстановления компонентов отвального шлака автогенной плавки медных концентратов и оценку возможности использования полученного материала для нейтрализации кислых стоков.

Диссертационная работа выполнена в рамках государственной бюджетной программы «Разработка научных основ и технологий создания новых пер-

спективных материалов различного функционального назначения» по теме: «Физико-химический анализ реакций восстановления компонентов шлака восстановителями и создание математической модели».

**Цель диссертационной работы** – создание процесса восстановительного обжига медьсодержащих шлаков и хвостов их флотации для технологии нейтрализации кислотных растворов с решением задач охраны окружающей среды.

Для достижения поставленной цели поставлены следующие **задачи**:

- провести выбор восстановителя и обосновать режимы обжига шлака;
- выявить особенности и лимитирующие стадии восстановления фазовых составляющих шлака;
- оценить эффективность использования восстановленного шлака для нейтрализации кислотных растворов;
- провести укрупненные эксперименты и разработать рекомендации по использованию процесса.

**Методики исследования.** В работе использованы методы химического, рентгенофазового (Дрон 2), ИК-спектроскопического, термогравиметрического (дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей Q 1000), термодинамического (HCS 5.1) анализов. Методики твердофазного восстановления образцов в лабораторной трубчатой электропечи СУОЛ-044. Дробление, истирание и окатывание материалов выполнено на лабораторном оборудовании, восстановление окатышей в агло-шахтной печи, и нейтрализация отработанного медного электролита в опытно-промышленном реакторе.

**Достоверность** полученных результатов базируется на использовании нормативно-методической, метрологической и сертифицированной документации.

**На защиту выносятся:**

- результаты термодинамического и кинетического анализа, химизм и механизм реакций твердофазного восстановления  $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-PbO-2FeO}$  и шлака углеродом, металлическим железом и карбидом кальция;

- математические модели процессов восстановления указанных соединений и шлака;

- процесс восстановительного обжига шлаков и хвостов его флотации в агло-шахтной печи, обеспечивающий формирование металлизированного продукта;

- технология нейтрализации отработанного электролита медерафинировочных цехов предварительно восстановленным шлаком.

**Научная новизна работы** заключается в том, что:

- установлен химизм реакций восстановления ортоарсенатов меди, свинца и сплава  $Cu_2O-PbO-2FeO$  углеродом, металлическим железом, карбидом кальция в интервале температур до  $1000^{\circ}C$ , определены соотношения компонентов, обеспечивающие перевод меди и свинца в металлические состояния, а мышьяка в малотоксичные соединения;

- определены параметры твердофазного углетермического восстановления фаялита, медьсодержащего шлака и хвостов его флотации и обеспечивающие выделение не менее 90 % железа в виде металла;

- определены режимы (расход реагентов, рН) нейтрализации отработанного сернокислотного электролита восстановленным шлаком.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что:

- предложена технологическая схема переработки отвальных медьсодержащих шлаков, включающая их измельчение, окускование с восстановителем, твердофазное восстановление и последующее использование продукта для нейтрализации отработанного электролита;

- показана возможность окатывания шлака с использованием в качестве связующего сульфит-спиртовой барды;

- в укрупненных условиях испытан процесс восстановления гранулированной шихты в агло-шахтной печи;

- разработана (патент) и в опытно-промышленных условиях испытана технология нейтрализации отработанного электролита предварительно восстановленными окатышами.

**Реализация научно-технических результатов работы.** Разработана и апробирована в полупромышленных условиях технологическая схема нейтрализации отработанного медного электролита предварительно восстановленным шлаком.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены на международных научно-практических конференциях: Научно-технический прогресс в металлургии, Темиртау, 2007; Повышение качества образования и научных исследований, Экибастуз, 2008; X Сатпаевские чтения, Павлодар, 2010; Казахстанской Магнитке 50 лет, Темиртау, 2010; Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов утилизации техногенных образований, Екатеринбург, 2012; Инновации в материаловедении и металлургии, Екатеринбург, 2012; Физико-химические основы металлургических процессов, Москва, 2012 г.

**Личный вклад автора.** Научно-теоретическое обоснование процессов твердофазного восстановления компонентов медьсодержащего шлака, постановка и непосредственное участие в проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов, в подготовке научных публикаций.

**Структура и объем диссертации.** Работа изложена на 120 стр. текста, содержит 44 рис., 22 табл. и состоит из введения, четырех глав, заключения и приложения. Список использованной литературы содержит 97 наименований.

Основные положения диссертации опубликованы в 14 печатных работах, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, получен патент на изобретение.

Автор благодарен сотрудникам Института металлургии УрО РАН, Химико-металлургического института им.Ж.Абишева и кафедры «Металлургия и материаловедение» Карагандинского государственного индустриального университета за неоценимую помощь в подготовке и оформлении диссертации. Особую признательность хочу выразить научному консультанту, д.т.н. Селиванову Е.Н., к.х.н. Гуляевой Р.И., к.т.н. Удоевой Л.Ю., к.т.н. Кузгибековой Х.М., к.т.н. Торговцу А.К.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** рассмотрена актуальность работы по переработке отвальных шлаков медеплавильных производств, приведены исходные данные для разработки темы и ее связь с другими научно-исследовательскими работами; сформулированы цель и задачи исследования, ее научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** рассмотрено современное состояние проблемы переработки отвальных шлаков медеплавильных предприятий и отработанного электролита рафинировочных цехов, а также способы их утилизации и нейтрализации.

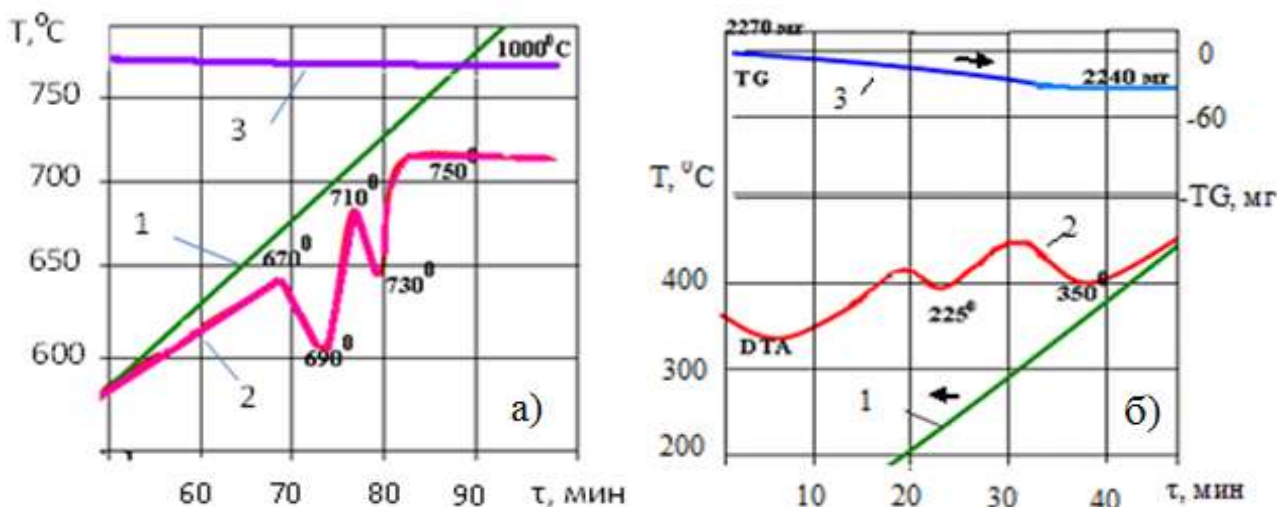
Шлаки медной плавки представляют собой расплав силикатов с небольшой примесью других оксидов. Шлаки близко отвечают бинарной системе  $\text{FeO-SiO}_2$ . По результатам фазового анализа медь в шлаках находится на 80 % в халькозине нестехиометрического состава, халькопирите, борните и пирротине, а также в виде оксидов и металла. В связи явно выраженной тенденцией вовлечения в переработку бедного полиметаллического природного сырья с высоким содержанием свинца, цинка и мышьяка, происходит увеличение содержания этих элементов в шлаках.

На стадии электролитического рафинирования меди ежедневно из оборота выводят значительные объемы отработанного электролита, нейтрализацию которого в настоящее время проводят металлическим скрапом.

На основании проведенного анализа обосновано направление исследования, заключающееся в разработке физико-химических основ процесса восстановления шлака и использование металлизированного продукта для нейтрализации отработанного медного электролита, что обеспечит утилизацию техногенных отходов, расширение ассортимента получаемых продуктов и создание безотходной, энергосберегающей технологии. Основное внимание при проведении исследования было уделено предотвращению образования токсичных соединений и выводу мышьяка из технологического процесса.

Во второй главе представлены результаты изучения химизма восстановления меди и свинца из оксидных и арсенатных соединений различными восстановителями. Приведены результаты термодинамического моделирования (ТДМ) и экспериментального изучения процессов твердофазного восстановления металлов из синтезированных  $\text{Cu}_2\text{O-PbO-2FeO}$ ,  $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8$  и  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$ , как фазовых составляющих шлака, углеродом, металлическим железом и карбидом кальция. Оценка химизма процессов в смесях реагентов выполнена термогравиметрическим методом в сочетании с рентгенофазовым и химическим анализом продуктов восстановления.

На кривой ДТА при нагреве оксидного сплава  $\text{Cu}_2\text{O-PbO-2FeO}$  с металлическим железом (рис. 1) зафиксированы два эндоэффекта в температурных интервалах ( $T_{\text{нач}}/T_{\text{пик}}$ ):  $670/690^\circ\text{C}$  и  $710/730^\circ\text{C}$ , соответствующие последовательному восстановлению меди и свинца. В продуктах реакции (РФА, рис. 2) выявлены магнетит, а также медь в металлическом состоянии.



1 – T, 2 – ДТА, 3 – ТГ

Рисунок 1 - Фрагменты ДТА смесей  $\text{Cu}_2\text{O-PbO-2FeO}$  с железом (а) и углеродом (б)

При обработке кривых ДТА ( $\text{Cu}_2\text{O-PbO-2FeO}$  с  $\text{Fe}_{\text{мет}}$ ) с помощью метода Пилюяна (разделение пиков на участки, измерение их площади) определили кажущиеся энергии активации для меди -  $E_{\text{ак}} = 171$  кДж/моль и свинца -  $E_{\text{ак}} = 179$  кДж/моль. Значения, которых говорят о протекании реакций в кинетиче-



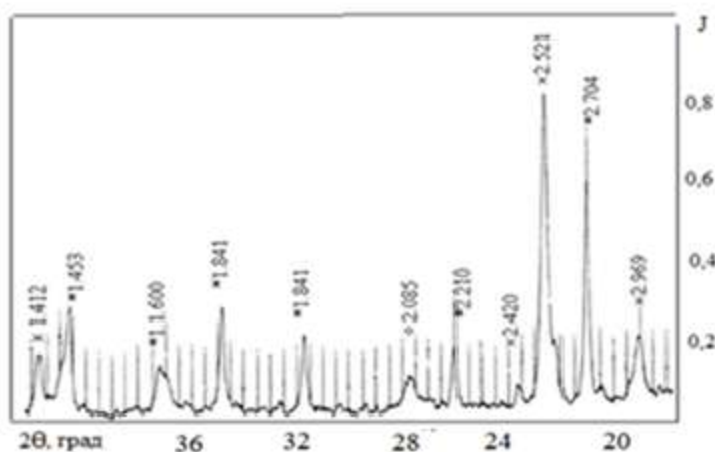


Рисунок 2 – Рентгенограмма продуктов восстановления сплава  $\text{Cu}_2\text{O-PbO-2FeO}$  металлическим железом

ской области. Зависимость степени взаимодействия ( $\alpha$ ) меди с металлическим железом от температуры ( $T$ ) и продолжительности восстановления ( $\tau$ ) имеет вид ( $r^2 = 1,0$ ):

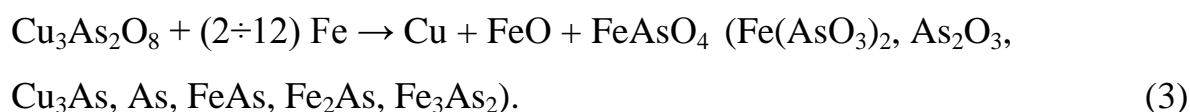
$$\alpha = [0,199 + 0,0058(T_i - 969)]\tau. \quad (1)$$

Нагрев смеси сплава  $\text{Cu}_2\text{O-PbO-2FeO}$  с углеродом со-

провождается экзоэффектом при 225-302°C, соответствующим началу газификации углерода и эндотермическим эффектом ( $T_{\text{нач}}/T_{\text{пик}} - 302/350$ ), отвечающим восстановлению меди. Восстановление меди из оксидного сплава протекает в кинетическом режиме  $E_{\text{ак}} = 173$  кДж/моль и обобщенное уравнение имеет вид ( $r^2 = 0,99$ ):

$$\alpha_{\text{об}} = \tau[0,0024T_i - 1,2312] \cdot 16,7m_c / 100. \quad (2)$$

Опираясь на результаты ТДМ и рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия, построена диаграмма вероятных областей существования продуктов восстановления ортоарсената меди от количества введенного металлического железа (рис. 3). Варьируя соотношения  $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8 / \text{Fe}$  от 1/2 до 1/12 можно изменять полноту восстановления мышьяка, вплоть до его связывания в арсениды железа:



Для наиболее полного выделения меди и мышьяка необходимо соотношение исходных реагентов равное 1:12. Взаимодействие ортоарсената меди с же-

лезом (табл. 1) сопровождается экзо- и эндоэффектами. Экзоэффект ( $T_{\text{нач}}/T_{\text{пик}} - 665/685$ ) связан с восстановлением меди, эндоэффект ( $695/715$ ) восстановлением мышьяка.

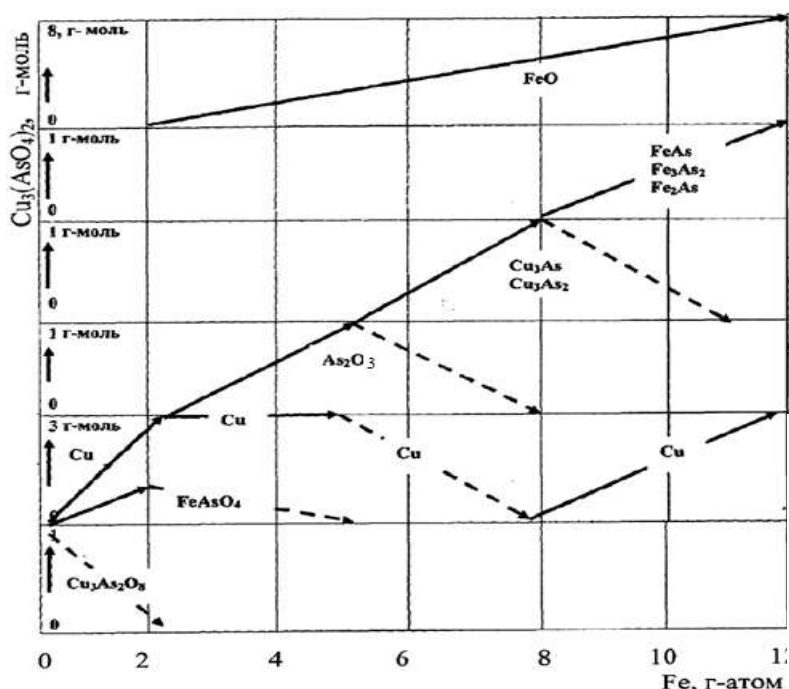
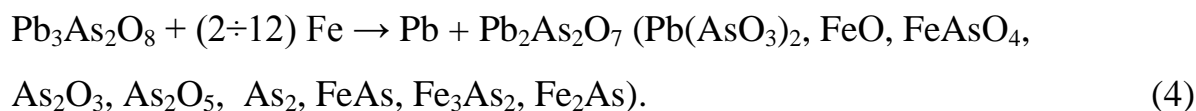


Рисунок 3 - Диаграмма вероятных областей существования продуктов восстановления ортоарсената меди от количества введенного железа

Таблица 1 - Температуры начала/конца восстановления синтезированных соединений различными восстановителями

	Соединение	$\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8$	$\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$	$\text{Cu}_2\text{O-PbO-2FeO}$
восстановитель - углерод				
$T_{\text{нач}}/T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	образование Cu		-	302
	образование Pb	-	390/550	
	восстановление $\text{As}^{5+}$		390/550	-
восстановитель – металлическое железо				
$T_{\text{нач}}/T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	образование Cu	665/685	-	670
	образование Pb	-	715/735	710
	восстановление $\text{As}^{5+}$	695/715	736/747	-
восстановитель – карбид кальция				
$T_{\text{нач}}/T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	образование Cu	370/460	-	385
	образование Pb	-	370/460	
	восстановление $\text{As}^{5+}$	370/460	370/460	-

Реакции ортоарсената свинца с металлическим железом сопряжены с восстановлением свинца до металла с последующим образованием оксидов мышьяка и арсенидов железа:



По кривой ДТА смеси ортоарсената свинца и железа (табл. 1) выявлены эндоэффекты при ( $T_{\text{нач}}/T_{\text{пик}}$ ) - 715/735 и 736/747<sup>0</sup>С. Первый связан с восстановлением свинца из его ортоарсената, а второй - с образованием арсенидов железа.

По результатам ТГМ, РФА и литературным данным построена диаграмма восстановления ортоарсенатата свинца углеродом (рис. 4), согласно которой с уменьшением отношения  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8/\text{C}$  происходит образование низших арсенидов и металлического свинца. При соотношении  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8/\text{C}$  около 2 возможно выделение триоксида мышьяка в газовую фазу. При соотношении более 2,5 вероятно образование металлического мышьяка. Полное восстановление, в идеальном случае, имеет место при соотношении  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8/\text{C}$  равном 8.

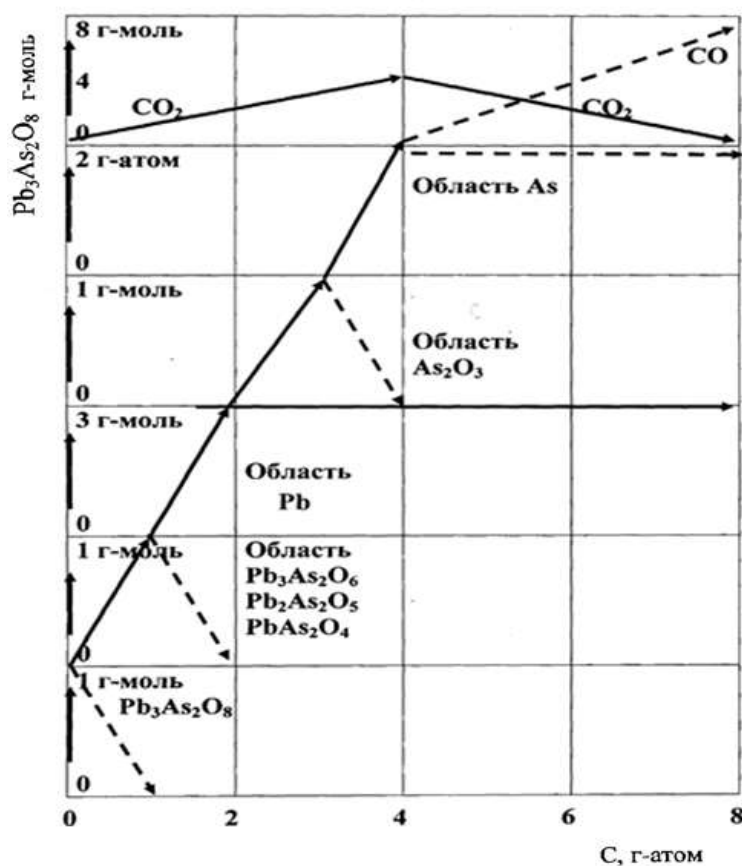


Рисунок 4 - Области формирования продуктов восстановления ортоарсената свинца от количества введенного углерода

Для изучения реакций протекающих при восстановлении ортоарсената свинца реагенты взяты в соотношении  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8/\text{C}$  равном 1/3. Согласно ДТА и

TG выявлен эндотермический эффект, сопровождающийся выделением газообразного продукта реакции ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) в интервале 390-720<sup>0</sup>С (рис. 5).  $E_{\text{ак}} = 132$  кДж/моль – восстановление протекает в кинетическом режиме. Кинетическое уравнение имеет вид ( $r^2 = 0,98$ ):

$$\alpha_{\text{ia}} = \tau[0,0012 \cdot T_i - 0,968] \cdot 17,3 \cdot m_c) / 100. \quad (5)$$

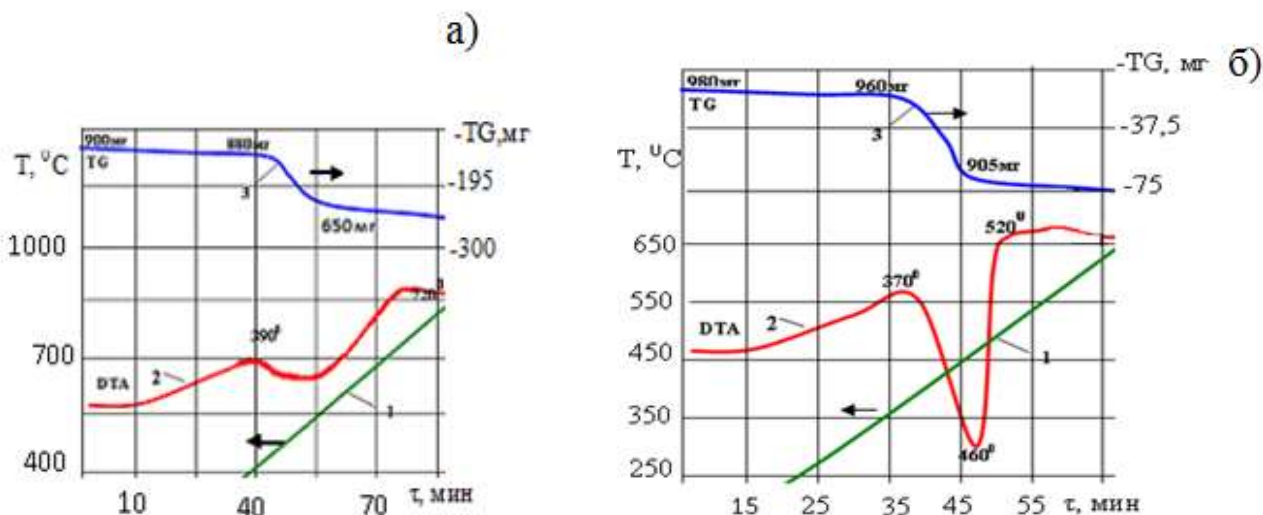


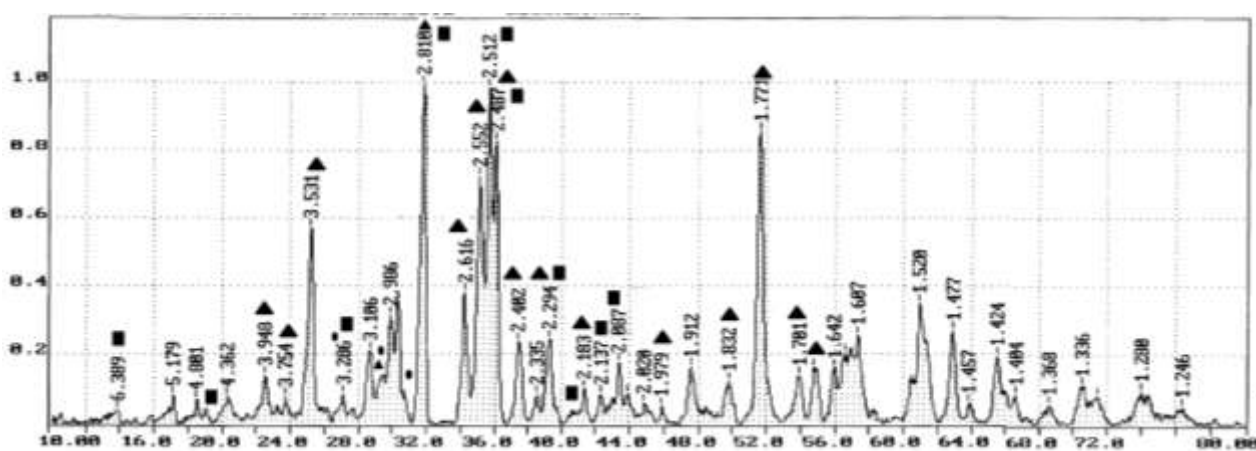
Рисунок 5 - Фрагменты ДТА смеси  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$  с углеродом (а) и карбидом кальция (б)

При анализе результата ДТА смеси  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 - \text{CaC}_2$  (рис. 5), выявлено что область полиморфного превращения карбида ( $T_{\text{нач}}/T_{\text{пик}} - 370/460$ ) совпадает с началом реакции восстановления, которая сопровождается выделением газообразных продуктов и снижением массы образца (TG). При соотношениях  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8/\text{CaC}_2$  от 1:1 до 1:8 и температурах около 800<sup>0</sup>С на поверхности всех полученных спеков обнаружен металлический свинец. Кривые ДТА смеси ортоарсената меди с карбидом кальция идентичны кривым ДТА ортоарсената свинца с  $\text{CaC}_2$ .

Из представленных результатов сделан вывод, об эффективности использования металлического железа в качестве восстановителя, что позволит выделить медь и свинец в виде металла, а также связать мышьяк в нелетучие соединения – арсениды железа. Углерод и карбид кальция позволяют восстановить

цветные металлы из рассмотренных соединений, перевести железо в металлическое состояние. Восстановленное таким образом железо будет взаимодействовать с мышьяком и связывать его в прочные соединения.

**Третья глава** посвящена изучению химизма восстановления синтетического фаялита и шлака медеплавильного производства. Так как шлак медеплавильного производства в основном представлен фаялитом (рис. 6), то задача сведена к изучению реакций в смесях  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  – углерод и  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  –  $\text{CaO}$  – углерод.



▲ -  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (фаялит), ■ -  $\text{FeSiO}_3$  (ферросилит), ● -  $\text{Fe}(\text{Ca})\text{SiO}_3$  (клиноферрит)

Рисунок 6 - РФА отвального шлака Балхашского медеплавильного завода

Как следует из графиков (рис. 7) повышение температуры и продолжительности обжига ведут к линейному росту степени восстановления. Степень восстановления определена как отношение количества кислорода переведенного в газовую фазу к его количеству в исходных соединениях. Наибольшая степень восстановления  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  достигнута при температуре  $1100^\circ\text{C}$  и выдержке более 60 минут. Добавка в шихту оксида кальция интенсифицирует восстановление. Так при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и выдержке 60 мин значение  $\alpha$  составляет ~ 57 %, а в тех же условиях с добавкой  $\text{CaO}$  – 71%; аналогично при  $1100^\circ\text{C}$  и 60 мин – 80 % и 91 %, соответственно.

Обобщенные уравнения зависимости степени восстановления железа ( $\alpha$ ) от температуры ( $T$ ,  $^\circ\text{C}$ ) и продолжительности ( $\tau$ , мин) углеродом (6) и с добав-

лением CaO (7) имеют вид:

$$\alpha = -136 + 0,19T - 690/\tau, \quad r^2 = 0,81 \quad (6)$$

$$\alpha = -26,25 + 0,11T - 1001/\tau, \quad r^2 = 0,86 \quad (7)$$

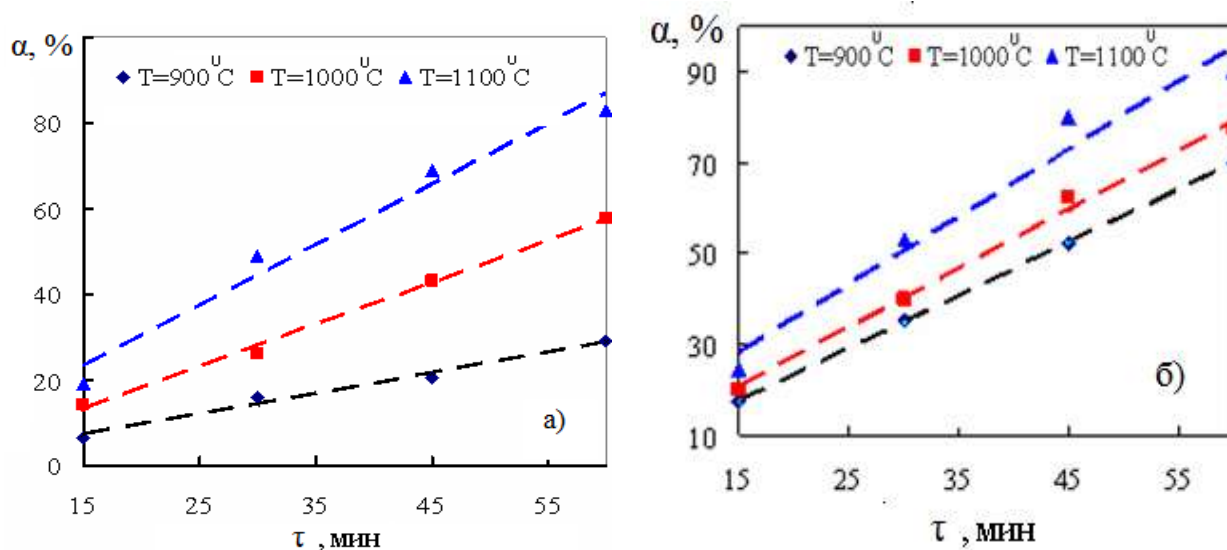


Рисунок 7 - Изменение степени восстановления от продолжительности восстановления  $Fe_2SiO_4$  (а) и  $Fe_2SiO_4$  в смеси с CaO (б)

Магнитная сепарация восстановленных продуктов дала следующие результаты: масса магнитной фракции при сепарации огарка восстановленного при температуре  $1000^{\circ}C$  в течение 60 минут составляет  $\sim 36\%$ . В тех же условиях, но с добавлением CaO –  $49\%$ , а повышение температуры до  $1100^{\circ}C$  (60 мин) сопровождается ростом магнитной фракции до  $49$  и  $55\%$  соответственно. Селективного извлечения железа в магнитную фракцию не достигнуто, что связано с тонкой вкрапленностью металла. Обобщенные уравнения зависимости выхода магнитной фракции ( $\gamma$ ) от параметров восстановления ( $T, ^{\circ}C, \tau, \text{мин}$ ) углеродом (8) и с добавлением CaO (9) имеют вид:

$$\gamma = -69,1 + 0,10T - 397/\tau, \quad r^2 = 0,79 \quad (8)$$

$$\gamma = -53,34 + 0,05T - 612/\tau, \quad r^2 = 0,90 \quad (9)$$

Эксперименты по восстановлению отвального шлака Балхашского медеплавильного завода ( $Fe_{\text{общ}} - 34,8\%$ , фазовый состав представлен на рис. 6) уг-

леродом кокса проведены в неизотермических условиях при нагреве (10°С/мин) до 900°С, 1000 и 1100°С с последующей выдержкой при заданной температуре в течение 30, 45 и 60 минут. Количество выделяющегося газа фиксировали газовым счетчиком. В первые 30-35 минут опыта (540–800°С), когда объем выделяющегося газа незначителен, происходит лишь частичное восстановление компонентов шлака, оксидов меди и свинца. Выше 800°С зафиксировано резкое увеличение объема выделяющегося газа, свидетельствующее о восстановлении железа из его оксидов.

Максимальное значение степени металлизации – 89,9 % достигнуто при 1100°С и продолжительности обжига 60 мин (рис. 8). Однако при указанной температуре наблюдали частичное спекание шихты, затрудняющее завершение твердофазного восстановления шлака. Поэтому рекомендован восстановительный обжиг при 1050°С и продолжительности 60 мин, обеспечивающий степень металлизации шлака 85 %.

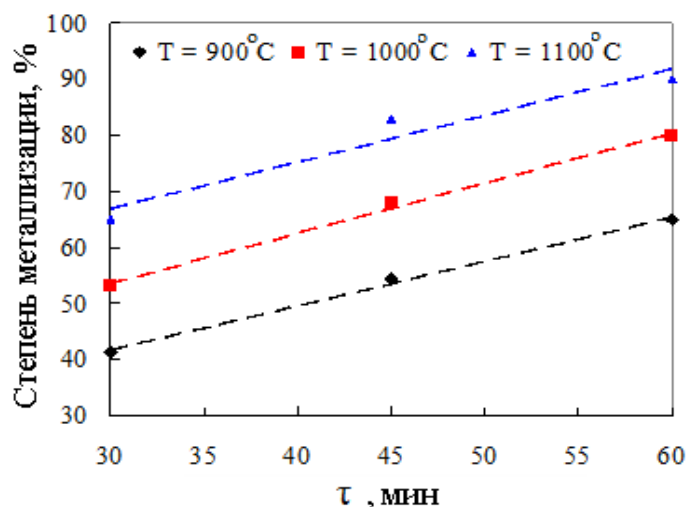


Рисунок 8 - Изменение степени металлизации железа от продолжительности восстановительного обжига шлака с коксовой мелочью

Обобщенное уравнение металлизации шлака имеет вид:

$$\alpha = - 53,76 + 0,15T - 1191/\tau, \quad r^2 = 0,86 \quad (10)$$

Полученный металлизированный продукт, (крупность менее 0,1 мм) предполагается использовать в качестве нейтрализатора кислых растворов. С этой целью были изучены условия растворения восстановленного железа шлака в серноокислом растворе (2Н). Как следует из графиков (рис. 9) в первые 20 минут

имеет место интенсивный переход железа в раствор для всех трех образцов, затем процесс замедляется в связи с насыщением раствора железом и недостатком кислоты. Повышение степени металлизации шлака способствует насыщению раствора по железу ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

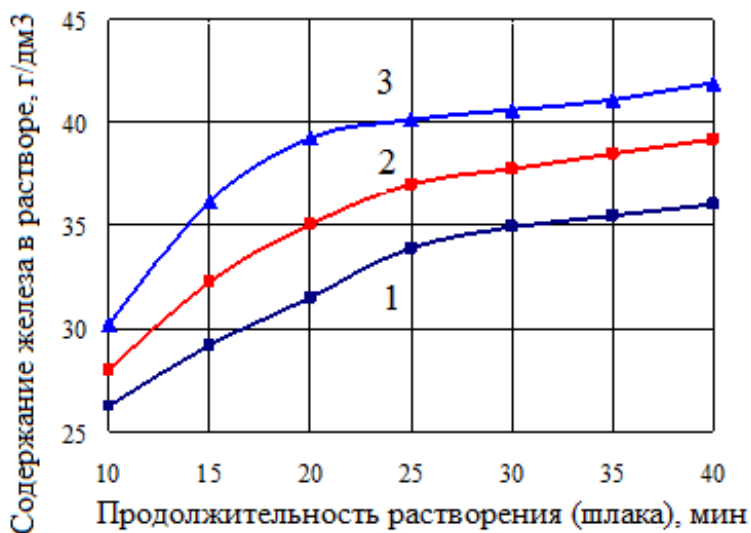


Рисунок 9 - Изменение содержания железа в водном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от продолжительности его перемешивания ( $V_{\text{перем}} = 100$  об/мин) со шлаком имеющим степень металлизации 51 % (1), 68 % (2) и 89 % (3)

При соотношении масс раствор/шлак равном 5, получены растворы, содержащие 36–43 г/дм³ железа ( $178\text{--}213$  г/дм³  $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Такие растворы могут быть использованы при автоклавном выщелачивании свинцовоцинковых концентратов или для обезвреживания сточных вод ТЭЦ.

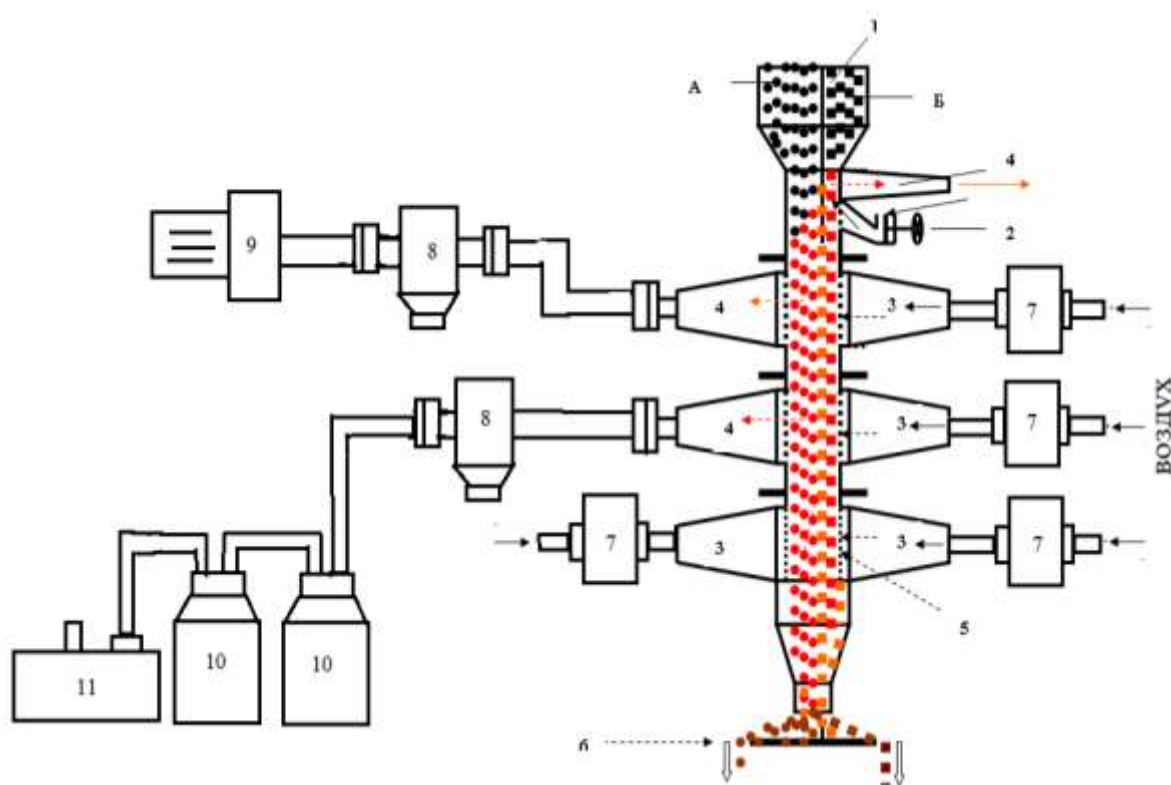
**В четвертой главе** приведены результаты укрупненных испытаний по восстановлению отвального медьсодержащего шлака углеродом кокса и нейтрализации медного электролита полученным продуктом.

Шихта состояла из отвального шлака, содержащего (%: 34,8  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ; 38,8  $\text{SiO}_2$ , 6,8  $\text{CaO}$ , 0,57  $\text{Cu}$ , 1,64  $\text{S}$ , 1,1  $\text{Pb}$ , 0,8  $\text{Zn}$ , 0,4  $\text{As}$ ) и кокса (С 85,0%). Подготовка включала следующие операции: дробление шлака в щековой дробилке (до 5 мм), измельчение – шихтование шлака и кокса (~ 82 кг/т шлака) в шаровой мельнице единой операцией; грануляция шихты в барабанном окомкователе, с использованием в качестве связующего раствора сульфит-спиртовой барды (плотность 1,12 г/см³), взятого в количестве 9-10 % от массы шихты. Раз-



меры полученных гранул находились в пределах 5-10 мм. Сушку гранул осуществляли в естественных условиях при температуре ~ 20°C.

Восстановление проводили в агло-шахтной печи (рис. 10). Размеры рабочего пространства и габаритные размеры печи (длина × ширина × высота): 72×65×415 и 530×180×660 мм соответственно. Процесс восстановления вели при температуре в зоне восстановления – 1050–1100<sup>0</sup>С, скорости подачи воздуха - 0,06 м<sup>3</sup>/мин; расхода кускового кокса (топлива) - 90 кг/т. Производительность установки по исходным гранулам - 3,6 кг/ч; удельная производительность - 0,9 т / м<sup>3</sup>ч. В результате испытаний получено 300 кг окатышей со степенью металлизации 91 %.



А, Б – бункеры для гранулированной шихты и кокса, 1 – перегородка бункера, 2 – узел подачи воздуха для зажигания кокса, 3 – узел подачи воздуха для обжига, 4 – узел отвода газов, 5 – колосниковая решетка, 6 – лотковый питатель, 7 – трубчатая электропечь-топка, 8 – пылеосадительная камера, 9 – вентилятор, 10 – емкости для мокрой газоочистки, 11 – вакуум-насос

Рисунок 10 – Схема цепи аппаратов укрупненно-лабораторной установки для восстановительного обжига шлака (агло-шахтная печь)

Полученный восстановленный продукт, в качестве заменителя железного скрапа, направлен на Балхашский медеплавильный завод в отделение по переработке отработанного медного электролита. Нейтрализацию электролита (10,3 г/дм<sup>3</sup> Cu, 2,7As и 150 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) проводили в реакторе (V = 8 м<sup>3</sup>) при перемешивании в течение одного часа.

Как видно, из результатов опытов (табл. 2) при расходе восстановленного шлака 100 и 200 г на 1 дм<sup>3</sup> электролита в раствор переходит около 90 % железа и достигается полная цементация меди. Увеличение расхода восстановленного шлака выше 300 г/дм<sup>3</sup> приводит к снижению степени перехода железа в раствор, одновременно происходит полная нейтрализации кислоты (рН ≈ 4,8).

Таблица 2 - Результаты нейтрализации электролита восстановленным шлаком

№ опыта	Расход восстановленного шлака, г/ дм <sup>3</sup>	Содержание меди в растворе, г/ дм <sup>3</sup>	Содержание железа в растворе, г/дм <sup>3</sup>	Степень растворения, %	рН
1	100	< 0,01	33,7	89,9	0
2	200	следы	67,5	90,0	0
3	300	следы	98,1	87,3	1
4	400	следы	98,1	65,4	4,8

Таким образом, результаты полупромышленных испытаний и лабораторных исследований дают основание предложить принципиальную технологическую схему совместной переработки отвальных шлаков и отработанного медного электролита для медеплавильных заводов. Согласно предложенной схеме (рис. 11) операция подготовки шлака к обжигу включает: дробление шлака, его смешение с восстановителем в мельнице, окомкование в барабане с получением сырых окатышей размером + 5 – 10 мм, старение на конвейерной машине, обогреваемой обратными отходящими газами из печи и их подачу в аглошахтную печь. Выгружаемый из агло-шахтной печи материал охлаждают до 70°С и направляют на стадию нейтрализации электролита и цементационное осаждение меди в реакторе. В связи с тем, что в электролите содержится мышьяк,

его осаждают в виде арсенида меди. Для предотвращения выделения арсина соотношение меди к мышьяку в исходном электролите должно быть не менее 5:1. После нейтрализации пульпу перекачивают на нутч-фильтр для разделения твердой и жидкой фаз. Твердый силикатный остаток с цементационной медью и мышьяком подвергают выщелачиванию раствором щелочи 5–10 г/дм<sup>3</sup> при температуре 70–80°C в течение двух часов.

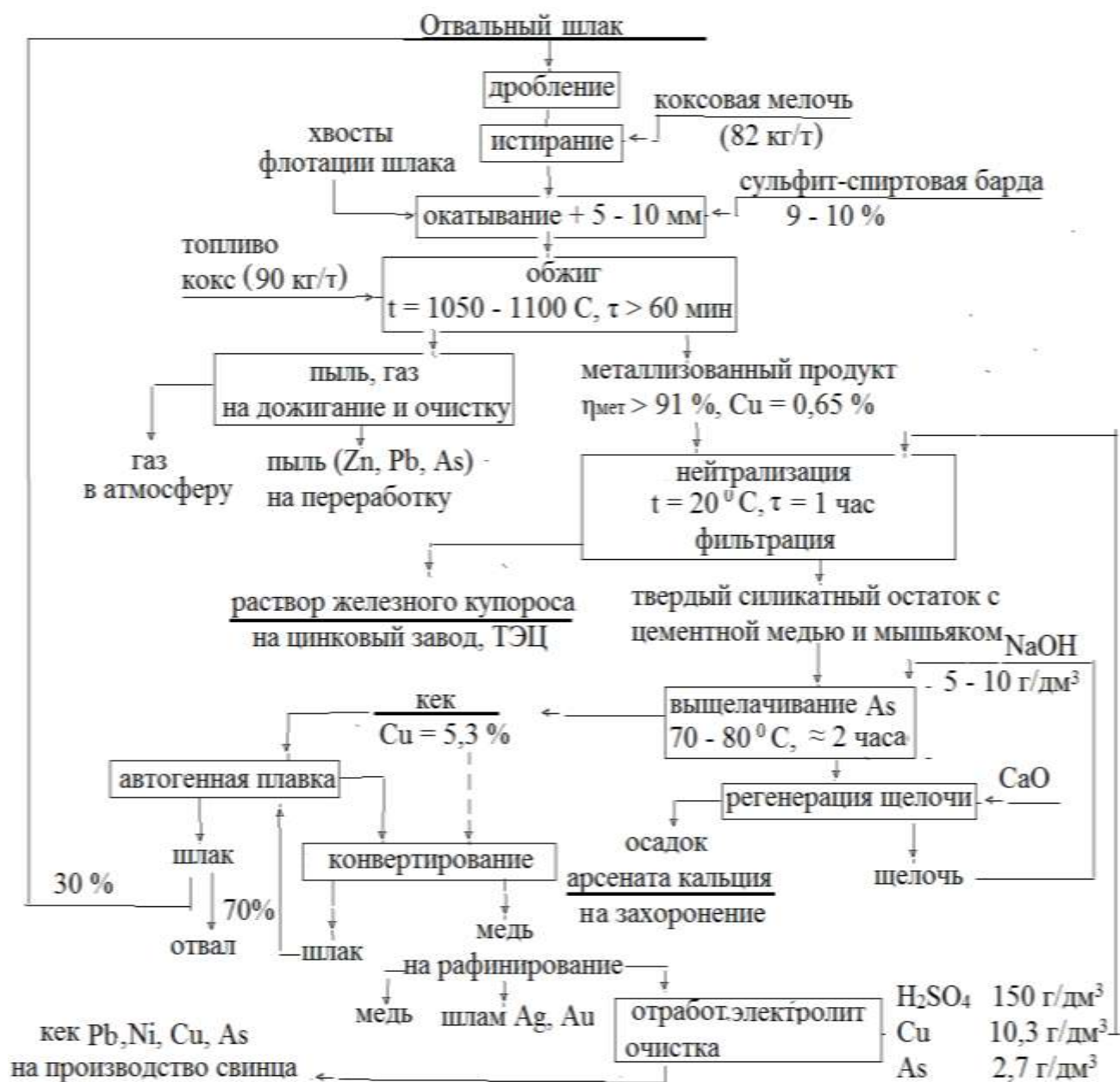


Рисунок 11- Технологическая схема подготовки отвального шлака и нейтрализации отработанного электролита

Регенерацию щелочи (90–92 %) осуществляют добавлением оксида кальция, с получением осадка арсената кальция. Раствор возвращают для повторного выщелачивания мышьяка. Осадок ортоарсената кальция отправляют на захоронение.

Очищенный от мышьяка силикатный остаток с цементной медью, возвращают в автогенную плавку (печь Ванюкова) медеплавильного завода. Раствор железного купороса ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) отправляют на цинковый завод для автоклавного выщелачивания сульфидных свинцово-цинковых концентратов.

В условиях Балхашского медеплавильного завода, где на стадии электролитического рафинирования меди ежедневно из оборота выводят  $\sim 80 \text{ м}^3$  электролита, для нейтрализации которого потребуется 20-25 т восстановленного шлака. Таким образом, предложенная технологическая схема позволит вовлечь в переработку часть собственных твердых отходов, заменить железный скрап на восстановленный отвальный шлак, провести полную нейтрализацию отработанного электролита, извлечь и вернуть в технологический цикл до 319 т меди в год.

### **Общие выводы:**

1. Установлен химизм и кинетические параметры твердофазного восстановления углеродом, железом металлическим и карбидом кальция синтезированных фазовых составляющих шлака медеплавильного производства:

- для соединений  $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8$  и системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{PbO}-2\text{FeO}$  методами ТДМ, термогравиметрии, рентгенофазового и химического анализов определены последовательность превращений, области формирования металлических фаз и соединений мышьяка;

- показано, что использование металлического железа в качестве восстановителя, а также первоначальное восстановление меди обеспечивают образование арсенидов и тем самым предотвращают выделение в газовую фазу оксидов мышьяка;

- определенные из экспериментальных данных кажущиеся энергии активации отвечают протеканию реакций в кинетическом режиме.

2. По данным о кинетике углетермического ( $900\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ ) восстановления железа из фаялита и отвального шлака показана возможность практически полной (до 90 %) металлизации образцов.

3. Установлены режимы подготовки шлака к восстановительному обжигу: совместное измельчение шлака и кокса до крупности менее 0,1 мм с последующим окатыванием шихты и выделением гранул размером 5-10 мм. Предложены параметры проведения обжига гранулированной шихты ( $1050^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 60$  мин), обеспечивающими достижения необходимой степени металлизации (85–90 %) образцов.

4. Проведены укрупненно-лабораторные испытания по подготовке шихты и углетермическому восстановлению отвального шлака Балхашского медеплавильного завода в агло-шахтной печи (производительность  $0,9 \text{ т/ м}^3 \text{ час}$ ). Получена опытная партия металлизированного продукта массой 300 кг, со степенью металлизации - 91 %.

5. Проведены опытно-промышленные испытания по нейтрализации отработанного медного электролита (реактор  $8 \text{ м}^3$ ) Балхашского медеплавильного завода. При введении восстановленного шлака в количестве  $250 \text{ г/дм}^3$  в реактор для нейтрализации электролита, достигнута полная цементация меди и мышьяка, перевод в раствор около 90 % железа, и достижение значения pH около 4,8.

6. Предложена технологическая схема совместной переработки отвальных шлаков и отработанного медного электролита. Реализация технологии в условиях БМЗ позволит утилизировать в год 8250 т шлака и  $26400 \text{ м}^3$  отработанного электролита. Экономический эффект оценен в 16 млн.руб.

**Основное содержание работы изложено в следующих печатных работах:**

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Харченко Е.М., Жумашев К. Изучение научно-технологических основ совместной переработки отвальных медных шлаков и отработанного медного электролита // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Челябинск.: ЮУрГУ, 2011, № 36 (253), с. 18-23.

2. Харченко Е.М., Жумашев К. Твердофазное восстановление меди и свинца металлическим железом // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. Магнитогорск.: МГТУ, 2011, №3 (35), с. 52-55.

В других изданиях:

3. Харченко Е.М., Жумашев К., Торговец А.К. Совместная переработка отвальных медных шлаков и отработанного медного электролита / Тр. междунар. конгресса «Техноген 2012». Екатеринбург: УрО РАН, 2012, с.104-107.

4. Харченко Е.М., Жумашев К., Торговец А.К. Математическое моделирование процессов восстановления компонентов медного шлака углеродом / Матер. 1 Междунар. интерактивн. научн. практ. конф. «Инновации в материаловедении и металлургии». Екатеринбург, 2012, Ч1, с. 145 -149.

5. Харченко Е.М., Жумашев К., Пикалова И.А. Твердофазное восстановление меди и свинца металлическим железом // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование. Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2011, № 3, с.167-171.

6. Харченко Е.М., Жумашев К., Селиванов Е.Н. Химизм взаимодействия  $\text{Cu}_2\text{O-PbO-2FeO}$  с металлическим железом / Междунар. научн. конф. «Физико-химические основы металлургических процессов», Москва.: МИСиС, 2012, с.80

7. Федорова (Харченко) Е.М., Жумашев К.Ж. Изучение кинетики восстановления меди и свинца из отвальных шлаков медеплавильных заводов железом / Тр. междунар. научно-практ. конф. «Научно-технический прогресс в металлургии», Темиртау. 2007, с. 215- 218.

8. Федорова (Харченко) Е.М., Исатаева Э.М., Жумашев К.Ж., Торговец А.К. Твердофазное восстановление свинца из состава ортоарсената углеродом / Тр. междунаrod. науч. практ. конф. «Повышение качества образования и научных исследований», VII Сатпаевские чтения. Экибастуз, 2008, с. 378-380.

9. Харченко Е.М., Жумашев К.Ж. Медьсодержащие отходы - угроза окружающей среде и пути решения сложившейся проблемы / Междунар. науч. конф. молодых ученых, студентов и школьников «Стратегический план 2020: Казахстанский путь к лидерству», X Сатпаевские чтения Павлодар.: ПГУ им. С. Торайгырова. 2010, Т. 23, С. 328 – 331.

10. Харченко Е.М., Жумашев К.Ж. Изучение реакций твердофазного восстановления свинца из состава ортоарсената углеродом методами термодинамического и термического анализов / 3-я междунар. Казахстанская конф. «Казахстанской Магнитке 50 лет», Темиртау. 2010, с. 64-66.

11. Харченко Е.М., Жумашев К.Ж. Изучение реакций твердофазного восстановления железа из систем  $Fe_2SiO_4 - C$ ;  $Fe_2SiO_4 - C - CaO$  и перевода его в магнитную фракцию // Республиканский научный журнал «Технология производства металлов и вторичных материалов», Темиртау: КГИУ, 2010, с. 108-113.

12. Харченко Е.М., Жумашев К.Ж. Изучение твердофазного восстановления железа из отвального шлака БМЗ и перевод его в серноокислый раствор // Республиканский научный журнал «Технология производства металлов и вторичных материалов», Темиртау: КГИУ, 2010, с. 60-64.

13. Харченко Е.М., Жумашев К.Ж. Твердофазное восстановление меди из состава ортоарсената железом. // Республиканский научный журнал «Труды университета», Караганда, № 3(40), 2010, с. 30-31.

14. Патент РК № 2008/1376.1 Способ переработки медного электролита / Жумашев К.Ж., Федорова (Харченко) Е.М.

Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 1,0  
Усл. изд. л. 1,0. Тираж 110 экз. Заказ

Ризография НИИ УрФУ  
62002, Екатеринбург, ул. Мира, 19