

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт электронного  
обучения

Специальность 240403 Химическая технология природных энергоносителей и  
углеродных материалов

Кафедра Химической технологии топлива и химической  
кибернетики

**ДИПЛОМНЫЙ ПРОЕКТ/РАБОТА**

Тема работы
<b>Совершенствование процесса вельцевания цинковых кеков</b>

УДК 669.53:662.2.036.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
3 - 5201	Курбанкулов Хасан Аманкулович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Маслов С.Г.	К.Т.Н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Т.Г.	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Антоневич О.А.	К.Б.Н.		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Юрьев Е.М..	К.Т.Н		

Томск – 2016 г.

## РЕФЕРАТ

Дипломная работа состоит из введения, 6 глав; изложена на 110 страницах компьютерного текста, включает 14 рисунков, 25 таблиц. Список литературы содержит 49 наименований отечественных и зарубежных источников.

Ключевые слова: Кек, клинкер, вельцевания, цинк, окиси, реакции, печь .

Цель исследований. Целью настоящей дипломной работы является разработка эффективной технологии переработки цинковых кеков, направленных на снижение содержания металла в клинкере и повышения степени возгонки цинка в газовую фазу.

Для совершенствования изучены технология переработки кеков методом вельцевания, и основные причины потерь цинка при переработке цинковых кеков определена методика исследований основные технологические параметры обжига цинковых кеков, а именно: влияние добавок извести ( $\text{CaO}$  и  $\text{CaCO}_3$ ), температуры и времени вельцевания на остаточное содержание цинка в клинкере.

## ОГЛАВЛЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ .....	
ГЛАВА 1 МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКА.....	
1.1 Основные мировые производители и потребители цинка...	
1.2 Существующие технологии производства цинка.....	
1.3 Переработка промпродуктов цинкового производства.....	
1.4 Переработка цинковых кеков гидрометаллургическим методом.....	
1.5 Переработка цинковых кеков пирометаллургическим методом.....	
1.6 Выводы по главе 1.....	
ГЛАВА 2 ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКА.....	
2.1 Общая физико-химическая характеристика процесса вельцевания.....	
2.2 Поведение основных компонентов шихты при вельцевании.....	
ГЛАВА 3 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	
4.1.Объекты исследований.....	
4.2.Методика исследований.....	

## **ВВЕДЕНИЕ**

Узбекистан гордится своими природными ресурсами встретить практически все известные элементы периодической системы Менделеева. Сегодня выявлено более 2,7 тысяч месторождений и перспективных рудопроявлений различных полезных ископаемых, включающих около 100 видов минерального сырья, из которых более 60 уже вовлечены в производство. Разведано более 900 месторождений, в которых подтвержденные запасы оцениваются в 970 млрд. долларов США. Следует отметить, что общий минерально-сырьевой потенциал оценивается более чем в 3,3 триллиона долларов США [1].

По ряду важных полезных ископаемых, таких как золото, уран, медь, природный газ, вольфрам, калийные соли, фосфориты, каолины, доказанные запасы Узбекистана и перспективных руды занимает лидирующие позиции не только в СНГ, и во всем мире.

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

Производство цинка на цинковом заводе АГМК осуществляется по гидрометаллургической схеме, в которую входят следующие основные переделы:

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

Использование операции окислительного обжига в гидрометаллургической схеме переработки сульфидных цинковых концентратов неизбежно, так как сульфидные соединения цинка нерастворимы в сернокислых растворах. При окислительном обжиге из-за присутствия в концентрате соединений железа, некоторая часть цинка связывается в форму плохо растворимых ферритов и силикатов, которые после сернокислотного выщелачивания остаются в кеке. Выход кеков в

зависимости от качества концентрата составляет 30-40%, а содержание цинка в кеках составляет 19-20 %. В настоящее время цинковые кеки на цинковом заводе АГМК перерабатываются методом вельцевания. Цинк при этом переходит в возгоны, но часть цинка остаётся в отходах вельцевания в клинкере и безвозвратно теряется [3].

В связи с этим, разработка рациональной технологии переработки кеков цинкового производства является весьма актуальной.

# **1 МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКА**

## **1.1 Основные мировые производители и потребители цинка**

Цинк является третьим по объему производства цветных металлов после алюминия и меди. Производство и потребление цинка стремительно растет. В 1990 году в мире было произведено 6,7 млн. тонн чистого (рафинированного) цинка, в 1995 году, 7,2 млн., а в 2005 году до 9,2 млн. тонн, с самой быстрорастущей зарубежные производства в Азии. Это ведущий регион в мире по выплавке цинка. Далее следуют Западная Европа и Северная Америка. Основные страны-производители — Китай, Канада, Австралия, Япония

Южнокорейская компания "Корея цинк" является лидером в производстве цинка среди компаний в мире. А Южная Корея находится лишь на пятом месте в мире. Среди других всемирно известных компаний Австралии ", Pasmenco", бельгийский "Amicor" финского "Оутокумпу" и Казахстанский "Казцинк". "Казцинк" — два завода в Усть - Каменогорске и Лениногорске), которая произвела в 2005 году около 300 тысяч тонн цинка — больше, чем во всей России.

Регион-лидер по производству на душу населения цинк — Австралия (более 14 кг/чел). В Западной Европе в год на 1 человека составляет 5,5 кг выплавляют цинк, значительно больше, чем в Северной Америке и особенно в людных зарубежной Азии. Размер потребления цинка напрямую связан с уровнем экономического развития. В последние годы Китай вышел на первое место по потреблению цинка в мире, обогнав США (таблица 1.1) [7].

Среди других крупных потребителей, таких как Германия, Франция, Италия, Япония, Южная Корея и Тайвань. Рост потребления в развивающихся странах мировое потребление рафинированного цинка в 2005 году составил 8,78 млн. тонн в 1990 году-6,68 млн.). Потребление цинка на душу населения в мире теперь равен 1,45 кг/чел (в Австралии — более 8,

в Западной Европе — 6 стран в Азии, хотя это самый большой абсолютный потребитель, тариф, душевой находится почти в 1 кг).

Таблица 1.1- Мировые лидеры производства цинка

Страна	Годы		
	1995	2000	2005
Китай	1077	1469	2078
Канада	720	745	658
Япония	664	608	644
Австралия	316	311	556
Южная Корея	279	390	508
Германия	322	361	364
Франция	290	320	329
США	363	390	299
Россия	167	197	250
Румыния	29	28	52
Аргентина	36	39	40
Узбекистан	40	38	35

Добыча цинка в США традиционно превосходит производственные возможности страны по выплавке цинка плашк-бросания. США, наряду с Австралией, Канадой и Перу являются крупнейшим экспортером цинковых концентратов, в то же время, страна является крупным импортером рафинированного цинка. Среди поставщиков металлов для США моментов ближайших соседей Мексику и Канаду. Такая ситуация, в частности, объясняется тем, что 3/4 американских цинковой руды добывается на Аляске рыжий пес на шахте, принадлежащей компании "коминко", и на головном заводе компании в Канаде в городе след в южной части Британской Колумбии. Он расположен на границе с США (в 18 км от границы), но исходит от Аляски до Канады, концентрат на экспорт и повторный импорт металла в США уже фигурирует в статистике как импорт. Крупнейшим экспортером цинковых концентратов из Австралии поставок в страны

Азиатско - Тихоокеанского региона. Он поставляет концентрат на заводе в Японии и Южной Корее, и отечественные нефтепродукты на экспорт металла. Еще совсем недавно Китай был экспортером цинковых концентратов, он импортера. Стремительно развивающемуся Китаю не хватает отечественного производства цинковых руд в этой стране практически ежегодно вводятся в эксплуатацию новые производственные мощности по выплавке цинка из привозных концентратов.

Добыча цинка в России составляет лишь 1,7% от мировой, а производство рафинированного цинка составило 2,7%. Низким остается уровень потребления цинка в стране составляет около 1 кг/чел., значительно ниже среднемировых.

В России цинк извлекается из колчеданных месторождений Урала, а также из полиметаллических месторождений в горах Южной Сибири и Приморья.

Доля вкладов Уральского региона (Республика Башкортостан, Челябинская и Оренбургская области) приходится более 75% объемов производства российских цинковых концентратов.

В России есть три цинковый завод. Челябинский электролитный цинковый завод (ЧЭЦЗ) расположен в крупном промышленном центре на Южном Урале. Сегодня это крупнейший в России производитель металлического цинка. Мощность завода составляет 160 тыс. тонн цинка.

Еще совсем недавно Китай был экспортером цинковых концентратов, он импортера. Стремительно развивающемуся Китаю не хватает отечественного производства цинковых руд в этой стране практически ежегодно вводятся в эксплуатацию новые производственные мощности по выплавке цинка из привозных концентратов.

Добыча цинка в России составляет лишь 1,7% от мировой, а производство рафинированного цинка составило 2,7%. Низким остается уровень потребления цинка в стране составляет около 1 кг/чел., значительно ниже среднемировых.

В России цинк извлекается из колчеданных месторождений Урала, а также из



полиметаллических месторождений в горах Южной Сибири и Приморья. Доля вкладов Уральского региона (Республика Башкортостан, Челябинская и Оренбургская области) приходится более 75% объемов производства российских цинковых концентратов.

В России есть три цинковый завод. Челябинский электролитный цинковый завод (ЧЭЦЗ) расположен в крупном промышленном центре на Южном Урале. Сегодня это крупнейший в России производитель металлического цинка. Мощность завода составляет 160 тыс. тонн цинка.

Канадской промышленности по добыче цинка, кроме того к операции фабрик в стране и выплавка цинка для США, экспорт цинка в концентратах в почти всех основных странах Западной Европы. В Европе также экспорт концентратов из Перу, через несколько лет покупки в этой стране производства цинка даже растения России [8].

Еще совсем недавно Китай был экспортером цинковых концентратов, он импортера. Стремительно развивающемуся Китаю не хватает отечественного производства цинковых руд в этой стране практически ежегодно вводятся в эксплуатацию новые производственные мощности по выплавке цинка из привозных концентратов. Добыча цинка в России составляет лишь 1,7% от мировой, а производство рафинированного цинка составило 2,7%. Низким остается уровень потребления цинка в стране составляет около 1 кг/чел., значительно ниже среднемировых. В России цинк извлекается из колчеданных месторождений Урала, а также из полиметаллических месторождений в горах Южной Сибири и Приморья. Доля вкладов Уральского региона (Республика Башкортостан, Челябинская и Оренбургская области) приходится более 75% объемов производства российских цинковых концентратов. В России есть три цинковый завод. Челябинский электролитный цинковый завод (ЧЭЦЗ) расположен в крупном промышленном центре на Южном Урале. Сегодня это крупнейший в России производитель металлического цинка. Мощность завода составляет 160 тыс. тонн цинка.

## 1.2 Существующие технологии производства цинка

В мировой практике для извлечения цинка из концентратов используют два способа: пирометаллургический (перегонки) и гидрометаллургический (электролитический). Исторически первый способ был пирометаллургическим (Рисунок 1.1). Технологии, методики и инструментария процесса, связанного с особенностями восстановления цинка из оксида. Восстановление оксида цинка до металла углеродом и происходит при температуре 1000-1100 °С, а температура кипения полученного цинка 906 °С.

Реакции восстановления



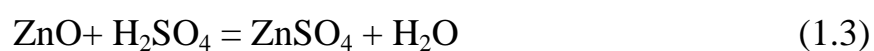
Сопровождается выделением газообразного цинка, его сублимации (перегонки). Компоненты пустой породы остаются в твердой форме. Конденсат может толщин для жидкого металлического цинка. Преимущества пирометаллургическая схема цинкового производства являются его allostaitines, сравнительно высокое прямое извлечение цинка в металл (93 %), использование высокопроизводительного оборудования Non-прерывистый и возможность обработки низкокачественного сырья с высоким содержанием железа, мышьяка, сурьмы и кремния.[9] К недостаткам данной схемы является высокий расход кокса (до 25 % от массы АГ-glomerase), большой расход электроэнергии при использовании электрических печей, небольшая комплексное использование сырья и получение низкий уровень содержания цинка в руде, что требует переработки.



Рисунок 1.1 - Технологическая схема пирометаллургического способа переработки цинковых концентратов

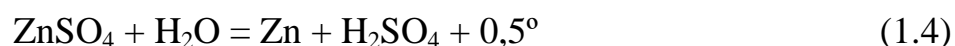
В настоящее время в мировой практике способ пирометаллургического получают не более 15 % цинка. Эта технология обычно применяется для бедных переработки цинковых концентратов с повышенным содержанием примесей железа, мышьяка, сурьмы и кремния с низким содержанием редких металлов (кадмий, индий, таллий и др.), а также

низкий объем производства и, когда нижняя цинк марок. В настоящее время большое внимание уделяется более полного использования компонентов цинкосодержащего сырья, внедрение батталской технологии, получение высшего цинк марок. Для решения этих проблем в производстве цинка используется гидрометаллургический способ переработки цинковых концентратов на технологическая схема, представленная на рисунке 1.2. В основе метода заложен гидрометаллургического выщелачивания оксида цинка разбавленной серной кислоты из предварительно обожженного концентрата (огарка):



Цинк выделяют из раствора путем электролитического восстановления на катоде. На аноде в это время регенерируется серная кислота, что позволяет их использовать отработанный электролит в качестве растворителя для выщелачивании огарка. Как в выщелачивающий раствор переносят в связанных элементов - примесей (медь, кадмий, никель, кобальт и др.) до электролиза раствора следует тщательно промыть. Чем чище раствор поступает на электролиз, тем выше качество получить товар цинк.

В процессе электролиза происходит следующая реакция:



Несмотря на несколько этапов, гидрометаллургический способ имеет много преимуществ: высокая комплексность использования сырья, получения высших сортов цинка, который не требует переработки, высокое общее извлечение цинка и других ценных компонентов в соответствующей Продукции, устранение или значительное уменьшение потребления кокса. Таким образом, в мировой практике обрабатываются в настоящее время до 85% цинкосодержащего сырья [10].

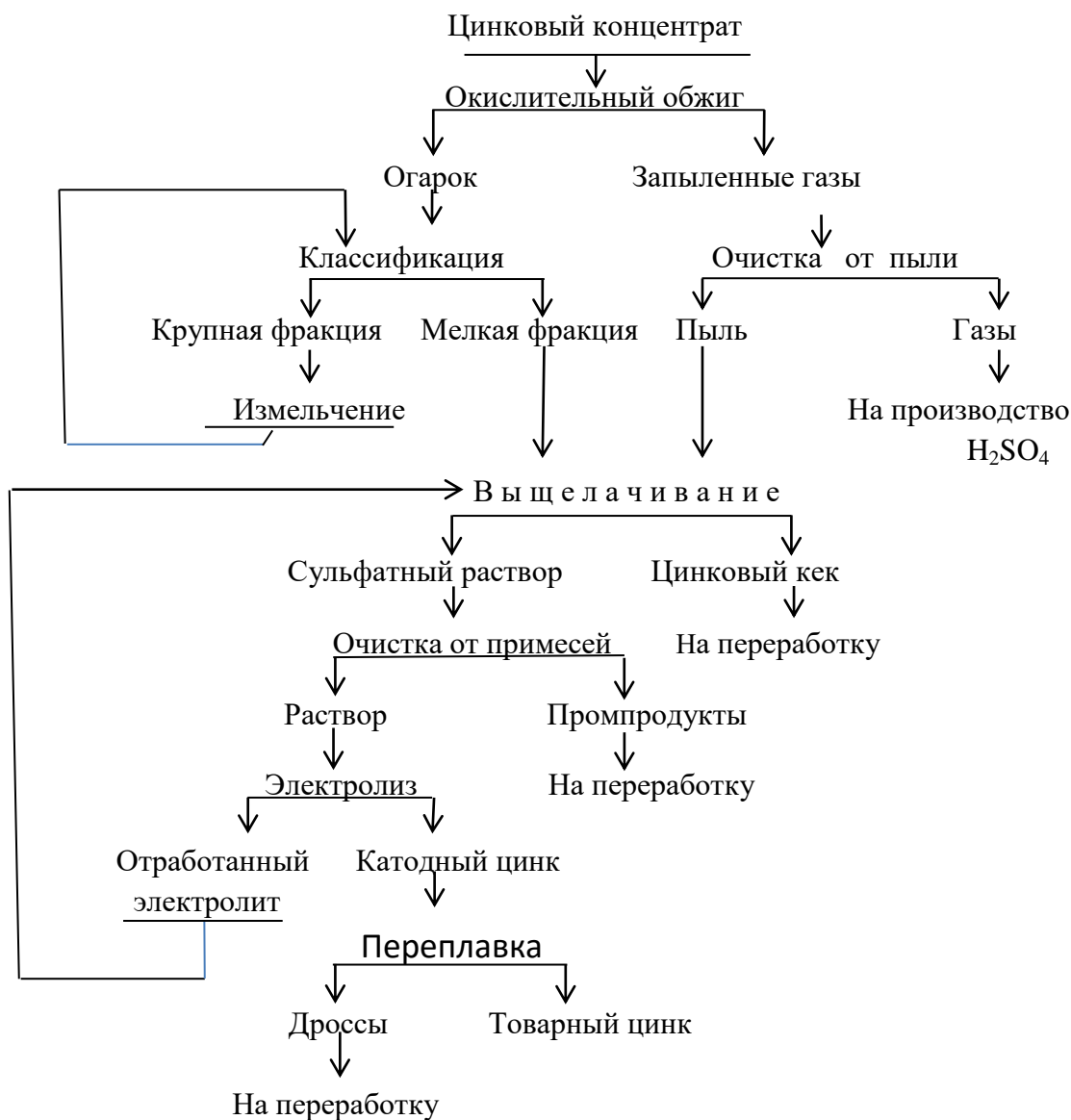


Рисунок 1.2 - Технологическая схема гидрометаллургического способа переработки цинковых концентратов

### 1.3. Переработка промпродуктов цинкового производства

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

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

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

Рациональная переработка промежуточных продуктов обеспечивает повышение как общего извлечения цинка из сырья, так и комплексного использования полиметаллических концентратов. Промпродуктом, представляющим наибольший интерес с позиции комплексности использования сырья, являются цинковые кеки, получающиеся после выщелачивания обожженного цинкового концентрата. Выход кеков составляет от 25 до 45 % от массы огарка. Они содержат, %: 19-24 Zn; 5-12 Pb; 0,5-1,3 Cu; 0,1-0,2 Cd; 23-32 Fe; 5-10 S; 10-12 SiC<sub>2</sub>; 0,4-3,2 CaO; 0,3-1,3 MgO; 0,5-1,0 Mn; 200-450 г/т Ag. Помимо этого, в кеках присутствуют: индий, таллий, олово, золото, мышьяк, сурьма и др. [11].

Этот промежуточный продукт является дополнительным источником цинка и ряд сопутствующих ценных элементов. Рациональная переработка цинкового осадка определяет общую степень извлечения цинка в продукции и степень сложности использования цинковых концентратов. В настоящее время в мировой практике, как упоминалось выше, используются пирометаллургических и гидрометаллургических методов для переработки цинкового осадка.

#### **1.4. Переработка цинковых кеков гидрометаллургическим методом**

Гидрометаллургические методы переработки шлама разработаны относительно недавно и основан на реакции растворения ферритов и сульфида цинка с серной кислотой при атмосферном или повышенном

давлении с переводом цинка, меди, кадмия, редких металлов и железа в раствор с последующим выделением железа из раствора в виде различных соединений. Использование серной кислоты технологически и экономически целесообразно, так как получают раствор сульфата цинка, который можно ввести в главный цикл электролитного цинкового завода. В настоящее время существует три схемы гидрометаллургической переработке цинковых кеков был:

-выщелачивание кека под давлением с выделением железа из раствора в виде гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) - гематит-процесс;

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

-выщелачивание кека при атмосферном давлении с выделением железа из раствора в виде ярозита ( $\text{MeFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) - ярозит-процесс.

Процесс гематит (первый способ) на основе осадка выщелачивания в автоклаве при температуре 110-180 °С и концентрации серной кислоты начальная (150-180 г/л и 40-50 г/л). В этих условиях, цинка, меди, редких металлов и железа практически полностью переходят в раствор, из которого можно вывести большую часть железа, используя явление гидролиза с выделением железа в форме гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Этот метод используется в промышленности только на двух заводах: Японский завод «Индузима» компании «Акитазинк» и завода "Dattelh" в Германии.

По сравнению с ярозита и процессов гетит, здесь вам больше железосодержащих продуктов (60 % Fe) высокого качества, что позволяет отправить его на металлургические комбинаты. Недостатком этого процесса является необходимость сложного дорогостоящего оборудования - автоклавов.

Технология Гетитная включает в себя следующие этапы: высокая-температура кислотного выщелачивания цинкового осадка; восстановление трехвалентного железа до двухвалентной государства; нейтрализация раствора, окисление и осаждение железа в виде гетита [12].

По технологии гетитной цинковых кеков из выщелоченных потратил производства электролитного цинка в течение 6-8 часов при температуре пульпы 95 °С до остаточного содержания свободной серной кислоты 50-60 г/л. полученный свинцовый кек, содержащий до 25 % Pb; 3-4% цинка, драгоценных металлов и пустую породу направлены на свинцовый завод. На выход кека составляет около 30-33 % от исходного веса цинка кек.

В раствор, полученный при выщелачивании цинкового осадка, значительная часть железа находится в виде сульфата – Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Для предотвращения преждевременного гидролиза железа при нейтрализации раствора, для разделения редких металлов трехвалентного железа для восстановления необожженные цинкового концентрата, таким образом, реакция протекает



На восстановление железа проводят при 97 °С В течение 3-4 ч. полученный фильтр сульфидных кек содержащие до 20 % цинка и 50 % серы, отправляется на обжиг вместе с оригинальной цинкового концентрата.

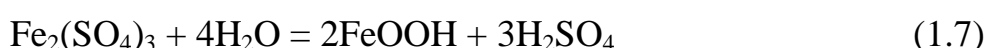
Раствор, содержащий 20 г/л серной кислоты, 20-30 г/л двухвалентного железа и 1 г/л трехвалентного железа, подвергают нейтрализации.

В качестве катализатора, используя цинковый огарок, в то время как реакция продолжается



Содержание серной кислоты в растворе уменьшается до 3 г/л. в этом случае выпадает в осадок трехвалентного железа. Сокращенная после нейтрализации раствора продукта возвращают на выщелачивание, а раствор осадок гетита.

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





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

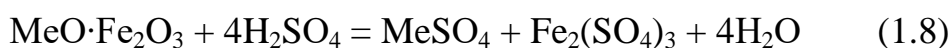
По гетитной технологии из цинковых кеков извлекаются в раствор, %: 80 Zn, 80 Cd и 70 Cu.

Преимущества технологии, помимо высокого извлечения цинка, кадмия и меди в растворе, включают в себя: очистка растворов сульфата цинка на 60-70 % примесей, таких как мышьяк, сурьма, германий, фтор; максимальное обогащение свинцового кека свинца и благородных металлов; легкая фильтруемость осадка гетита (500-1 000 кг/м<sup>3</sup>); использование обычного оборудования [13].

В настоящее время наибольшее применение получили ожесточенные технологии. Ярозитные технологии переработки цинкового кека включающий стадии: высокотемпературное выщелачивание осадка в смеси отработанного электролита с технической серной кислотой, осаждение пкека после выщелачивания; фильтрации сгущенной кек; промывка и сушка осадка на фильтре свинца; нейтрализация раствора после высокотемпературного выщелачивания делать-или оксид цинка огарка, осаждение шлама после нейтрализации раствора, окисление и осаждение железа из железосодержащих цинка сульфат раствор в виде ярозита, а черных отстаивания суспензии, фильтрации, промывки и сушки ярозитового кека.

При переработке цинковых кеков по ярозитной технологии кек обрабатывают отработанным электролитом в смеси с серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> содержание 150-200 г/л при температуре 90-95 °С В течение 4-6 ч до достижения остаточной кислотности раствора составляет 60-90 г/л.

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



здесь Me - цинк, медь, кадмий.

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

Высокая температура выщелачивания растворы содержат 20-25 г/л железа, в основном в трехвалентной форме, и значительное количество мышьяка.

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

Твердый остаток от выщелачивания свинцового кека, обогащенных серебром и золотом, после стирки сушат и отправляют на предприятия по выплавке свинца.

Раствор, содержащий цинк, кадмий, медь, редкоземельные металлы и железо, направлено на нейтрализацию кислоты содержание  $H_2SO_4$  до 10 г/л. . Нейтрализация растворов высокотемпературное выщелачивание проводят с целью создания необходимых условий для надлежащего проведения последующего осаждения железа в виде ярозита

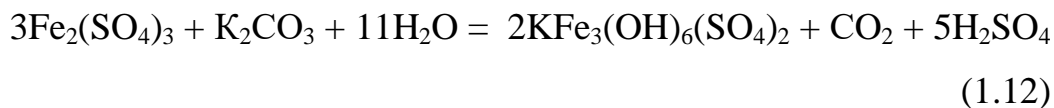
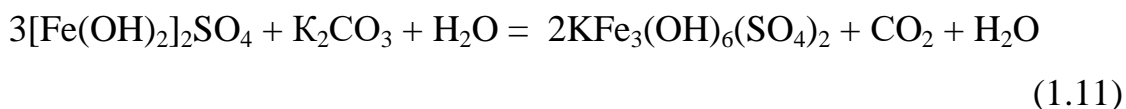
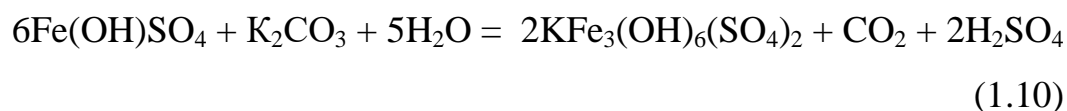
Нейтрализация серной кислоты в растворе осуществляется путем подачи в раствор вельц-оксидов или оксид цинка огарка.

После нейтрализации раствора твердой фазы пульпы отделяют от раствора в сгустителе. Сгущенной пульпы возвращают на выщелачивание кеков, и решение осаждения железа в форме ярозита.

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

Целью данной работы является наиболее полный перевод трехвалентный железа в комплексное соединение - ярозита.

Образование ярозита происходит в присутствии ионов калия, натрия или аммония в растворе по следующим реакциям [14]:



Для окисления двухвалентных железа с использованием марганцевой руды ( $\text{MnO}_2$ ) или воздух, обогащенный кислородом. Осаждение железа проводят при температуре 90-95 °С. после окисления железа в раствор вводят поташ ( $\text{K}_2\text{O}$ , соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или аммиачная вода ( $\text{NH}_4 \text{OH}$ ), в зависимости от ярозита хотите; цинковый огарок добавляют для нейтрализации раствора до рН от 1.0 до 1.5. В ярозита осадок сгущают и фильтруют с промывкой.

Продолжительность осаждения железа зависит от исходной концентрации ионов трехвалентного железа в растворе и, как правило, 3-4 ч

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

Содержание мышьяка, сурьмы, марганца, фтора, хлора и других элементов из растворов цинка обработка осадка не отличаются от растворов, полученных при выщелачивании огарка, и поэтому смешиваются с этими решениями.

Технология ярозитная по сравнению с гетитной имеет следующие преимущества: значительно меньшие потери цинка с черной влажной. Содержание цинка в осадке метода гетитной - 3-4 %, и ярозита г-н может быть уменьшена до 2-3 %; снижение объемов производства в железистых кек, кек получается с более высоким содержанием железа; ярозитов гораздо лучше отстаивается, фильтруется и промывается, потому что он имеет кристаллическую структуру; малый расход реагентов, используемых для образования ярозита, поскольку последние содержат небольшое количество натрия, калия или аммония [15]

.Недостатком ярозита Ной технологии по сравнению с ярозит является ухудшение очистки раствора от примесей, которые почти полностью вытекает из гидроксидов железа (мышьяк, сурьма, германий и другие), а также то, что решения должны быть дополнительно очищают от остатков железа.

Разведанные доказанные запасы цинка в мире являются доступны в 70 странах по всему миру более 350 миллионов тонн залежей цинка. Поставка с ростом потребления составляет более 40 лет.

### **1.5. Переработка цинковых кеков пиromеталлургическим методом**

Методы пиromеталлургического шламового хозяйства разнообразны и базируется в основном на реакциях восстановления оксидов и ферритов цинка, с использованием углеродистых восстановителей при относительно высоких температурах возгонки цинка, свинца, редких металлов и окисление сублимирует в газовой фазе.

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

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

Заряд предварительно агломерируют или брикетируют. Для этого влажные цинковые кеки смешивают с коксовой мелочью (18 % мас ке - ков), сушат в трубу печи, а высушенный материал брикетируют в брикеты весом около 1,5 кг, диаметром 130 мм и высотой 80 мм.

В печи с брикетов скачать на 22% кускового кокса, общий расход кокса составляет 40-45 % от массы гудрона.

Печи газы содержат 10-12 % CO<sub>2</sub> и 23-25 % и вместе с возгонками направляются в систему рукавные фильтры. На сублимирует собраны из газы

поступают на переработку, а очищенные газы для нагрева воздуха. Возгоны содержат до 50 % Zn и 20 % Pb.

Для лучшей отгонки цинка в шихту плавки вводят значительное количество известняковых и кремнистых флюсов, получение шлака, содержащего 30-34 % SiO<sub>2</sub>; 18-24 % CaO; 18-20 % FeO. Матовая произведена в плавки, содержится 6-7 % Cu; 55 % Fe; до 2 кг/т Ag и 5 г/т Au.

Жидкий продувки плавки - шлак и Штейн периодически выпускают в ковши, в которых они отделяются отстаиванием.

Извлечение металлов в соответствующие продукты составляет:

- в возгоны - 88-90 % Zn и до 85 % Pb;
- в штейн - 93 % Cu; 94-95 % Au и Ag.

Процесс позволяет извлечь содержащиеся в остатках, форма металлов, но связан с высоким расходом кокса и сопровождается огромным настыми формированием в печи, в настоящее время она не получила широкого распространения в мировой практике цинкового производства [16].

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

Цинковые кеки агломерируют с добавлением 15-20 % шлаков свинцового производства. Высушенный агломерат смешивают со шлаком и выплавляют в закрытой печи с добавлением заряда 2-3 % кокса. С 75% из цинка и часть свинца возгоняются и конденсируются в жидкий металл орошаемых цинка в конденсатор. Около 70 % добываемой меди в Штейн, и тот же свинец в черновой металл.

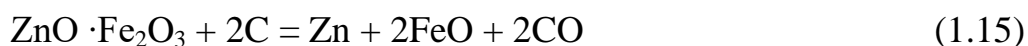
Затем полученный шлак плавят с добавкой извести и кокса для получения чугуна, содержащего 1,5 % C; 2,0 % Si; 0,3 % S; 1 % Cu. Этот чугун рафинируют известковыми шлаками, а конечные шлаки, содержащие, %: 34-35 SiO<sub>2</sub>; 30-35 CaO; 7-9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1-2 Fe, могут быть использованы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

Наибольшее распространение среди методов пирометаллургической переработке цинковых кеков получил процесс Вельцевания.

Вельцевание проводят в кружащихся трубчатых печах при температуре газовой фазы 1000-1 200 °С, верхний граница температуры ограничивается жидко плавкостью шихты, которую необходимо сохранять в течение всего процесса в твёрдом состоянии. К цинковому кеку добавляют восстановитель, обычно кокс.

Используя высокое равновесное давление паров цинка, свинца и его соединений, низших оксидов и сульфидов редкоземельных металлов при данной температуре в сильно восстановительной атмосфере отгоняют летучих компонентов в газовой фазе происходит окисление. Это дает возгон, состоящий в основном из окислов цинка, свинца и редких металлов (кадмий, индий, таллий, германий и теллур). В твердом остатке - клинкер содержит меди, драгоценных металлов и компонентов пустой породы.

Химизм процессов, протекающих при вельцевании цинковых кеков, выражается следующими реакциями:

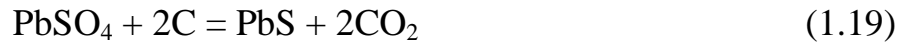


Первые три реакции происходят в смеси контактных соединений цинка с углеродом кокса, и реакции (1.13), (1.11) - в газовом пространстве печи над шихтой. Пары цинка окисляются в газовом пространстве печи по реакции и уносятся газовым потоком в пыль ловить тельную системы.



Свинец представлен в кеке в основном в виде сульфата (60-70 %) и немного в виде феррита (10-15 %), силиката (около 10 %), сульфида (5-10 %). При вельцевании сульфид и оксид свинца, обладающие достаточно высоким равновесным давлением паров, возгоняются в газовую фазу.

В первой половине печи происходит интенсивное восстановление сульфата свинца до сульфида по реакции

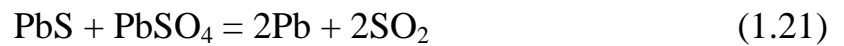


Часть сульфида свинца возгоняется, а другая часть, не успевая улечься, сплавляется с другими сульфидами (меди и железа), образуя штейн.

Некоторое количество сульфата свинца диссоциирует с образованием оксида:



Между сульфидом, сульфатом и оксидом свинца могут происходить реакции



Металлический свинец возгоняется труднее, чем его сульфид и оксид и пропитывает твёрдые частицы шихты. При большом содержании в кеке свинца прогревание шихты следует вести медленно, чтобы соединения свинца возгонялись, не успев восстановиться до металла.

Остаточное содержание свинца в клинкере составляет 0,5-0,8 %. В клинкере свинец представлен в форме металла (40 %), сульфида (30 %), алюмината (25 %), оксида и силиката (5 %).

Железо всегда присутствует в цинковых кеках в виде ферритов цинка, свинца, меди, кадмия, а также в форме магнетита и гематита. В процессе вельцевания оно активно восстанавливается из оксидных соединений до металла во второй половине печи, что приводит к возгонке цинка из трудно восстанавливаемых соединений - сульфида и силиката в результате протекания реакций:



Железо также восстанавливает цинк из оксида:



Так что к концу Вельц в реакционной массы в печи снижает содержание сульфида цинка, силиката, окиси. Остаточное содержание цинка

в клинкере колеблется от 0,1 до 1,0 %. Цинкового клинкера находится в виде сульфида (45 %), силикат (20 %), феррита (20 %), оксид (15 %).

В Вельц железа в кеке способствует увеличению извлечения цинка в возгоны. Однако, в 1 180 °С. расплавы системы эвтектического  $(2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2)\text{-FeO}$ , которая является причиной образования в топку мерзко. Кроме того, науглероживание железа приводит к образованию чугуна, мелкие частицы которые свариваются в большие шары. Поэтому желательно, чтобы вельц-печи выше температуры зоны 1 150 °С была как можно короче.

Глинозем, содержащийся в форме остатков, уменьшает добыча возгоны цинка и свинца за счет формирования трудноизвлекаемых алюминаты:  $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{PbO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В Вельц-осадка осуществляется непрерывно трубчатая печь и печь работает по принципу противотока: кек загружается в верхнюю головку печи технологический газ, где он удаляется. Голову через нижнюю часть печи подают воздух (иногда обогащенный кислородом) и выгрузки клинкера. При нагреве печи и с отрицательным тепловым балансом в головки нижней сжигать мазут или природный газ.

Загруженный в печь материал должен быть размером зерен 5-10 мм. Кокс вводят в заряд в количестве 35-45 % от массы кека в качестве восстановителя, топлива, и для поглощения расплавленных компонентов шихты [17].

В печи смесь перемешивают при вращении барабана со скоростью около одного оборота в минуту и движется от верхней головки к нижней части печи. Обычно плата составляет 15-20 % от объема печи. Отходящие от печи газы охлаждают и очищают от пыли. Грубая пыль, которая является механический унос шихты, размер которого составляет 5-6 % от общего количества пыли улавливается в циклонах и возвращается шихты Вельцевания. Тонкие выдохи, содержащая 60-70% цинк улавливается в рукавных фильтрах. Они являются основным продуктом вельцевания - вельц-оксидов.



В вельц-печах длиной 40 метров шихта проходит через печь за 2-3 ч, а в больших печах до 90 метров за 4-5 ч. За это время соединения цинка и свинца восстанавливаются и возгоняются достаточно полно. Извлечение цинка в возгоны при вельцевании достигает 90-93 %, а свинца - 92-94 %.

Удельная производительность вельц-печи изменяется по шихте от 0,3 до 1,2 т/м -сутки.

Вельц-оксиды, получаемые в процессе вельцевания, содержат, %: 55-64 Zn; 15-20 Pb; 1,1-1,3 Cd; 2,5-4,5 Fe; 0,35-0,95 Cu; 0,25-0,35 As; 0,03-0,06 Sb; 0,25-0,35 Cl; 0,03-0,05 F; 0,1-0,2 In; 0,001-0,01 Tl.

Для обработки вельц-оксидов в настоящее время в основном используются технологии, в том числе: две стадии выщелачивания (первый этап-нейтральное выщелачивание вельц-оксид, второй кислотное выщелачивание твердого остатка после нейтрального выщелачивания); очистка нейтрального раствора от хлора, затем от мышьяка и сурьмы; выпуск кадмия из очищенного раствора цементацией цинковой пылью (раствор сульфата цинка служит для получения сульфата цинка купороса ).

Данная технология обеспечивает решения извлечения цинка 90 %, кадмия-на 85 %. Это дает свинцовый кек, содержащий 30 до 33 % свинца; 13-15 % цинка; примерно 0,35-0,4% кадмия.

Вследствие того, что медь и благородные металлы при вельцевании и цинковых кеков остаются в клинкере, его необходимо перерабатывать. Переработку клинкера осуществляют на медных заводах.

Обычно клинкер содержит, %: 0,9-6,0 Cu; 0,7-2,0 Zn; 0,5-1,5 Pb; 20-40 Fe; 15-20 S, а также золото, серебро и компоненты пустой породы.

В результате выполненного обзора производства цинка за рубежом и в Республике можно сделать следующие выводы:

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

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

- производство цинка на цинковом заводе АГМК осуществляется по гидрометаллургической схеме, в которую входят следующие основные переделы: электролитическое осаждение цинка;

- установлено, что при выщелачивании цинковых огарков, образуются цинковые кеки с содержанием цинка 19-24%, выход кеков составляет 30-40%;

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

В связи с этим, для решения поставленной цели по увеличению извлечения цинка в возгоны были поставлены следующие задачи:

- анализ теоретических основ и практики обжига сульфидных цинковых концентратов в зависимости от последующей технологии их переработки;

- изучение технологии переработки кеков методом вельцевания;

- выбор объекта и определение методики исследования;

- выявление основных причин потерь цинка при переработке цинковых кеков;

- исследование влияния добавки дополнительного компонента (СаО и СаСО<sub>3</sub>) на степень возгонки цинка.

## 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКА

### 2.1 Общая физико-химическая характеристика процесса вельцевания

К основным процессам при вельцевании окисленных материалов относятся следующие:

- восстановление металлов из окисленных форм в присутствии твердого углеродистого восстановителя в слое шихты;
- возгонка летучих соединений и металлов в газовую фазу;
- окисление металлов в кислородно - воздушной среде и переход их из газовой фазы в твердые пылевидные оксидные соединения, легко увлекаемые газовым потоком и улавливаемые в кулерах и рукавных фильтрах.

В настоящее время - вельц-процессом перерабатывают следующие основные материалы: цинковые кеки, шлаки свинцовой плавки, раймовку, окисленные цинковые руды, обожженные медно-цинковые концентраты и др. Вельцевание цинк-свинец содержащих материалов осуществляется в присутствии коксовой мелочи или других твердых углеродистых восстановителей: антрацита, каменных и бурых углей и пр., расход которых составляет 350 - 700 кг/т цинксодержащего материала и зависит от зольности топлива и легкоплавкости перерабатываемого материала.

Твердый углеродистый восстановитель выполняет несколько функций в процессе вельцевания. Он является топливом в печи и восстановителем соединений цинка, свинца, железа и других элементов, а также уплотнителем шихты. На восстановительные процессы расходуется около 20—30 % углерода коксика, на процессы горения непосредственно за счет воздушного дутья с выделением тепла для создания необходимой температуры в печи 30 - 40 %, а для уплотнения клинкера 15 - 30 %.

Основные реакции в процессе вельцевания — реакции горения и газификации углерода, восстановления металлов, разложения сульфатов, карбонатов и пр. Химизм восстановления металлов в процессе вельцевания

определяется поведением их соединений, в форме которых эти металлы поступают в печь, и продуктов их разложения. В основе процесса вельцевания цинк-свинец содержащих материалов лежат физико-химические процессы, протекающие при температурах от 100 (сушка) до 1250 - 1300°C.

Вельц-печь условно можно разбить на четыре характерные для процесса переработки материала зоны: зону сушки, зону разложения сульфатов и карбонатов, зону восстановления материала (реакционная зона) и зону формирования клинкера.

В зоне сушки вельц-печи шихта нагревается до 250 - 300°C, происходит удаление "физической" и "химической" влаги из гидроксидов железа, гидроцинкатов и других соединений.

В зоне разложения сульфатов и карбонатов материал нагревается от 250-300 до 700-900 °C. Нагрев осуществляется в основном потоком печных газов, так как степень сгорания углерода в слое шихты в этой зоне незначительна. Сульфаты цинка, железа, карбонаты кальция, магния разлагаются до оксидов. В некоторых случаях трудно разлагаемые соединения, имеющие высокую температуру начала разложения, в зоне сушки начинают восстанавливаться до сульфидов:



В зоне разложения сульфатов происходит также частичная возгонка свинца и кадмия в форме сульфидов и оксидов.

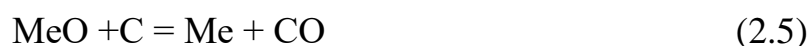
В реакционной зоне (примерно от 2/5 до 4/5 длины печи) развиваются процессы горения и газификации углерода. Они способствуют ускорению процессов восстановления металлов: в реакционной зоне печи полностью отгоняется кадмий, в большой степени индий и таллий, 70—80 % цинка и свинца. Нелетучие металлы восстанавливаются (например, из оксидов железа и меди) до металлического состояния. Свободный избыточный глинозем связывает ряд оксидов в алюминаты, являющиеся более трудно восстанавливаемыми, чем оксиды металлов.

Условия восстановления оксидов при вельцевании существенно отличаются от условий восстановления в шахтных (доменных, свинцово-плавильных) или электротермических печах. В этих печах обычно ведут восстановительную плавку богатого свинцом и цинком сырья, содержащего 45-50% основного металла. В вельц-печах перерабатывают, как уже отмечалось, в основном про продукты — цинковые кеки, шлаки, раймовку, т.е. отходы основных процессов, содержащие, например, не более 20% Zn (кеки), а обычно 10-12% Zn, 0,5-0,6% Pb. Однако более существенное отличие процесса вельцевания заключается в тесном контакте твердого восстановителя с оксидами металлов, поскольку вельц-печь непрерывно вращается, и материал шихты энергично перемешивается, осуществляя постоянное соприкосновение оксидов с углеродом

Основным восстанавливающим реагентом, при вельцевании является оксид углерода, образующийся при окислении коксика кислородом воздуха, поступающего в печь и проходящего над слоем шихты, которая непрерывно пересыпается при вращении печи и находится в постоянном контакте с газовой фазой. Образующийся при восстановлении оксидов CO, взаимодействует с углеродом по известной реакции Будуара:



Таким образом, процесс восстановления оксидов металлов при вельцевании

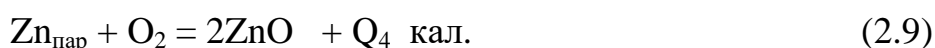
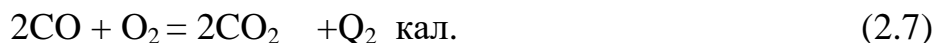
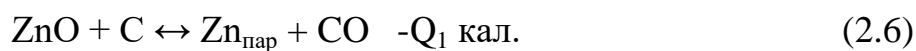


## **2.2 Поведение основных компонентов шихты при вельцевании**

Процесс вельцевания проводят при температуре 1000 - 1200 °С и верхний предел температуры ограничивается жидко плавкостью шихты,

которую сохраняют в течение всего процесса в твердом состоянии. Остатки вельцевания - клинкер, разгружают из печи также в нерасплавленном виде.

Основные реакции процесса вельцевания цинковых кеков следующие:



Первая из этих реакций протекает в шихте, при контакте окиси цинка с углеродом, а вторая и третья - в газовом пространстве печи, над шихтой. Цинковые пары окисляются в газовом пространстве печи, улавливаются в рукавных фильтрах и подвергаются выщелачиванию с последующим электролизом растворов и извлечением из них цинка или перерабатываются для получения чистой окиси цинка.

Медь, золото и серебро при вельцевании не возгоняются и остаются в клинкере. Сульфид и окись свинца обладают высокой упругостью паров при температуре вельцевания. Сульфат свинца восстанавливается до сульфида. Часть сульфида возгоняется, а другая часть, не успевшая улечься, сплавляется с другими сульфидами (меди и железа), образуя штейн.

Сульфид свинца взаимодействует с не успевшим восстановиться или продиссоциировать сульфатом свинца или его окисью:



Полученный металлический свинец из-за его малой летучести не возгоняется, смешиваясь со штейном, он пропитывает твердые частицы шихты, а иногда и стекает к разгрузочному концу печи.

Об изменении фазового состава шихты в процессе вельцевания и форм потерь цинка с клинкером при переработке кеков можно судить по данным приведенным на рисунке 2.1.

В кеке, поступающем в печь, преобладают сульфат и феррит цинка (36 и 46% соответственно). На 21-м метре от загрузочного конца доля

сульфата падает до 3, а феррита до 38%. Одновременно растет доля сульфида (с 6 до 17%) и окиси (с 7 до 37%). На 27-м метре основными формами становятся сульфид и окись (25 и 50% соответственно). К концу печи доля окиси резко падает, а доля сульфида непрерывно растет. Заметно увеличивается доля шпинели - феррита, причем первоначальным ферритом в кеке является франклинит  $ZnO(Fe,Mn)_2O_3$ , в средней части печи преобладает феррофранклинит  $(Zn, Fe)O \cdot (Fe, Mn)_2O_3$ , а в клинкере преобладающей шпинелью, содержащей цинк, является ганит  $ZnO \cdot Al_2O_3$ .

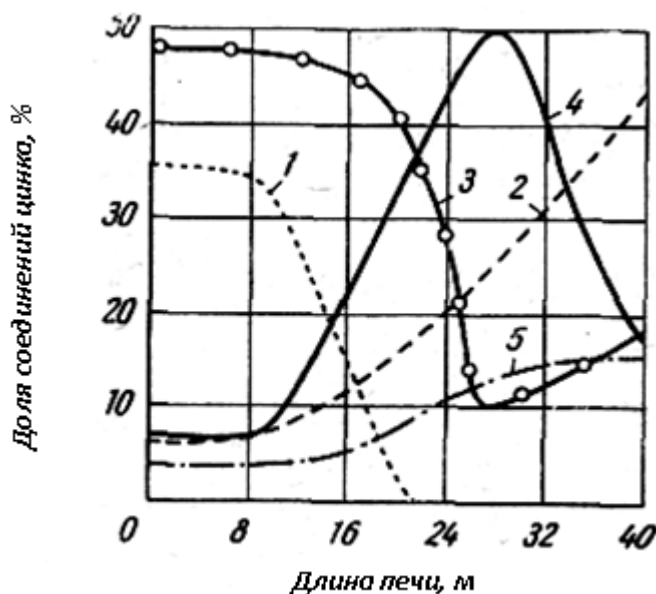


Рисунок 2.1 - Доля различных соединений цинка в реакционной массе вельцевальной печи (1-сульфат; 2-сульфид; 3-феррит; 4-окись; 5-силикат)

В клинкере цинк содержится в следующих формах: 45% сульфида, 17% силиката, 18% окиси и 20% феррита. Наибольший рост доли силиката наблюдается между 14-м и 28-м метрами, где распадается феррит и свободная окись реагирует с силикатом. По другому в процессе вельцевания ведёт себя свинец (рисунок 2.2.).

Уже с 17-го метра преобладающей формой свинца становится металлический свинец, составляющий основную статью потерь этого элемента. Сульфат свинца практически полностью разрушается к середине печи.

При этом растет доля сульфидного свинца, а также его силиката и окиси. С 20-го метра доля улетучивающегося сульфида снижается, но в дальнейшем, с переходом его в штейн, доля сульфида вновь растет.

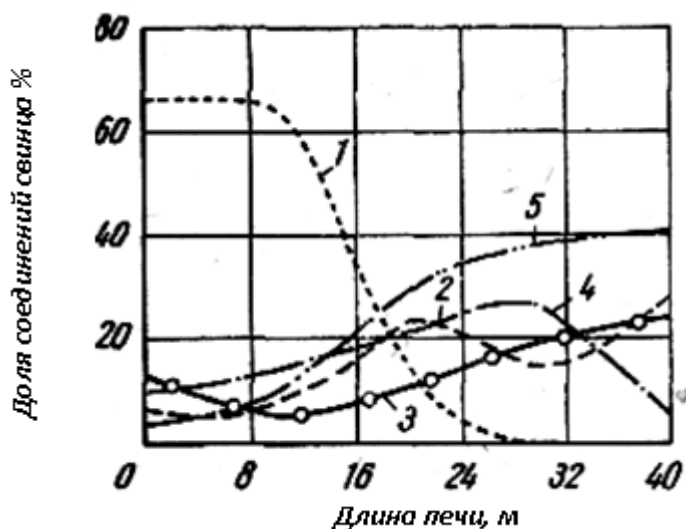
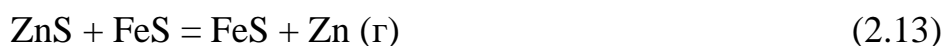
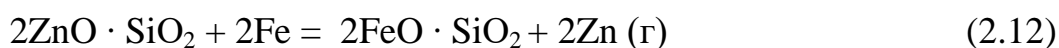


Рисунок 2.2 - Доля различных соединений свинца в реакционной массе вельц-печи (1-сульфат; 2-сульфид; 3-феррит; 4-силикат; 5- металл)

В клинкере свинец содержится в форме металла (40%), сульфида (29%), алюмината (25%), окиси и силикатов (6%). Таким образом, глинозем, содержащийся в кеках, увеличивает потери цинка и свинца. Железо, всегда присутствующее в поступающих на вельцевание кеках, оказывает большое влияние на процесс возгонки цинка, но одновременно вызывает ряд вредных явлений. Основная его масса присутствует в кеке в виде феррита, магнетита и гематита. Окислы железа в процессе вельцевания активно восстанавливаются до металла.

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







Давление паров цинка, развивающееся в результате реализации этих реакций, приведено в таблице 2.1.

Таблица 2.1- Давление паров цинка при возгонке его трудно восстановимых соединений

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

На рисунке 3.3 видно, что с ростом доли восстановленного железа в печи снижается содержание сульфида, силиката и окиси цинка в шихте. Следовательно, железо способствует повышению извлечения цинка при вельцевании кеков. С наличием железа в кеках связано образование настылей и металлизированных шаров. Настыль является следствием образования эвтектики  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeO}$  с температурой плавления  $1180^\circ\text{C}$ , а также науглероживания железа с появлением чугуна, мелкие частицы которого свариваются в крупные шары. Поскольку металлическое железо и углерод присутствуют в любой вельц-печи, желательно чтобы зона температуры выше  $1150^\circ\text{C}$  была максимально короткой. Результаты исследования распределения основных элементов при вельцевании цинковых кеков приведены в таблице 2.3. Вельцевание вели при расходе кокса 42-45% от массы кеков. Температура отходящих газов  $650-700^\circ\text{C}$ , в реакционной зоне печи  $1200-1250^\circ\text{C}$ . Состав газов, % (объёмн.):  $\text{CO}_2$  21-22;  $\text{O}_2$  0,4-0,6;  $\text{SO}_2$  0,6 -0,9;  $\text{CO}$  0,3-0,0. Температура клинкера  $1050-1100^\circ\text{C}$ .

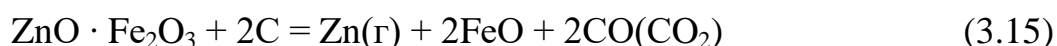


886°C, а с добавкой CaO 810 - 834°C. При более высоких температурах (выше 1100 °C) влияние минеральных примесей на скорость горения и газификацию углерода не сказывается [23].

## 2.4 Восстановление феррита цинка

В цинковых кеках большая часть цинка находится в виде ферритов (40-50%) и сульфатов (30-35%), а также в форме сульфидов (6-7%) и силикатов (3-5%).

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



имеет следующие значения:

$$\Delta Z_{(5.1)} = -614\,600 - 190,5T \text{ Дж/моль}; \Delta H_{(5.1)} = -614,6 \text{ к Дж/моль.}$$

Ниже приведены значения  $\Delta Z$ , определенные по реакции (5.1):

t, °C →	1000	1100	1200	1300
$\Delta Z_{(5.1)}$ , кДж/моль →	-857,1	-876,2	-895,2	-914,3

Изобарный потенциал реакции (3.15)  $\Delta Z_{(5.1)}$  рассчитывали по приближенной формуле без учета зависимости теплоемкости от температуры. Как следует из приближенных данных, константа равновесия реакции (3.15) практически на 30 - 35 порядков выше. Такой факт свидетельствует о том, что восстановление цинка из феррита по реакции (3.15) протекает более благоприятно, чем из оксида цинка.

Исследования кинетики углетермического восстановления феррита цинка показали [24], что средняя скорость отгонки металла в 8 раз выше, чем при восстановлении чистого оксида цинка при 1100 °C. Добавка 5 % CaCO<sub>3</sub> увеличивает скорость отгонки цинка в 1,26 раза при 1050°C и в 1,13 раза при 1100°C. В присутствии CaCO<sub>3</sub> уменьшается степень спекания восстанавливаемого феррита, что частично связано с уменьшением восстановления железа до металла. При углетермическом восстановлении феррита цинка без добавки CaCO<sub>3</sub> (молярное отношение ZnO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C = 1:2)

при 1050°C в течение 5 мин степень восстановления железа до металлической фазы составила 28,9%, при 1100°C за 5 мин 42,8 %, а при добавке CaCO<sub>3</sub> 20,9 и 38,2 % соответственно. Эти результаты можно объяснить с термодинамической точки зрения: в процессе углетермического восстановления феррита цинка в присутствии карбонатов кальция образуются соединения типа двух кальциевого феррита [24], более трудно восстанавливаемого, чем Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

ZnS взаимодействует с углеродом при 1200-1300°C и выше по реакции



По данным Френкеля, температура начала реакции (5.2) 1300 °С, Проста 1450°C, Джонсона - начало при 1200°C и заметное протекание реакции при 1300°C.  $\Delta H_{(5.2)} = 517,3$  кДж/моль.

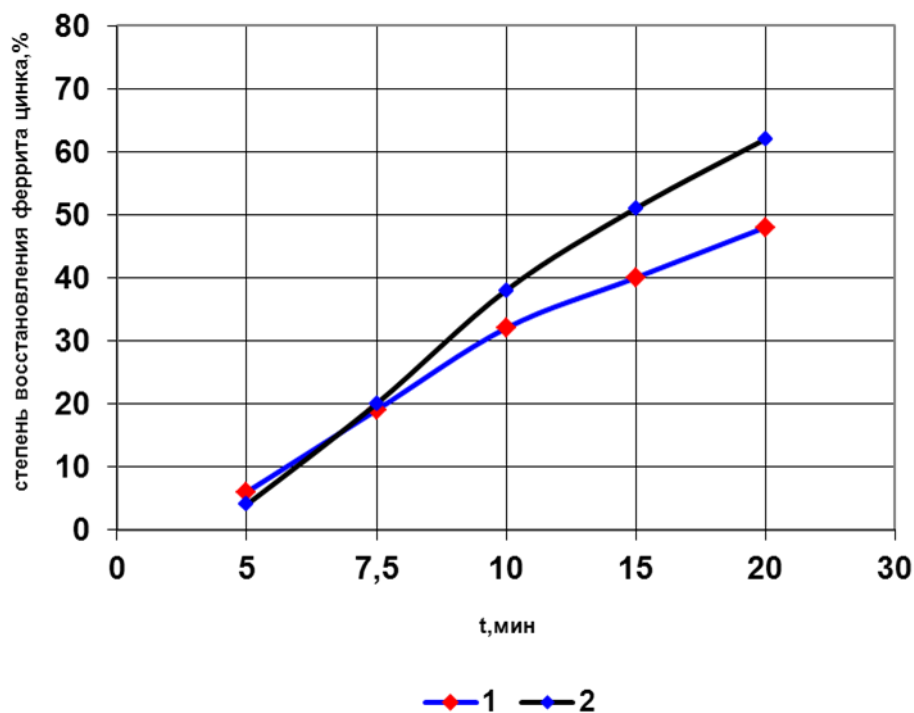


Рисунок 2.4 - Восстановление феррита цинка графитом при 1050°C без добавки (1) и с добавкой 5 % CaCO<sub>3</sub> (2)

Изобарный потенциал реакции (2.16) имеет следующую температурную зависимость:  $\Delta H_{(5.2)} = 517\,300 - 199,9T - T(-21,4M_0 + 12,1/W_1)$  ( $M_0$  и  $M_1$  — коэффициенты по Темкину—Шварцману).

Ниже приведены значения  $\Delta Z$ , определенные по реакции (3.16):

$t, ^\circ\text{C}$	$\rightarrow$	1000	1100	1200	1300
$\Delta Z_{(5.2)}, \text{кДж/моль}$	$\rightarrow$	275,8	257,8	239,9	221,8

Необходимо отметить, что сульфид цинка термодинамический более легко восстанавливается оксидом углерода:



$$\Delta Z_{(5.3)} = 301\,906 + 14,98 \lg T + 2,72 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,49 \cdot 10^5 T - 178,99 T;$$

$$\Delta Z_{1100} ^\circ\text{C} = 132\,041 \text{ Дж/моль} .$$

С водородом:



$$\Delta Z_{(5.4)} = 95\,162 \text{ Дж/моль при } t = 1100^\circ\text{C}.$$

### 3 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

По производству меди и цинка Узбекистан является мировым лидером, например мощности Алмалыский Горна Металлургический Комбинат по производству меди составляют 100 тыс. тонн в год а по цинку 110 тыс. тонн в год. При окислительном обжиге из-за присутствия в концентрате соединений железа, некоторая часть цинка связывается в форму плохо растворимых ферритов и силикатов, которые после сернокислотного выщелачивания остаются в кеке. Выход кеков в зависимости от качества концентрата составляет 30-40%, а содержание цинка в кеках составляет 19-20 %. В настоящее время цинковые кеки на цинковом заводе АГМК перерабатываются методом вельцевания. Цинк при этом переходит в возгоны, но часть цинка остаётся в отходах вельцевания в клинкере и безвозвратно теряется [3]. В связи с этим, разработка рациональной технологии переработки кеков цинкового производства является весьма *актуальной*.

Целью настоящей дипломной работы является разработка эффективной технологии переработки цинковых кеков, направленных на снижение содержания металла в клинкере и повышения степени возгонки цинка в газовую фазу. Для повышения степени возгонки цинка, необходимо освободить цинк от связей с ферритами и силикатами, что достигается при введении в шихту вельцевания извести, которая обладает большим химическим сродством к оксиду кремния и железа чем цинка. В результате этого при вельцевании будут образовываться ферриты и силикаты кальция, а оксид цинка останется в свободном состоянии, вступит во взаимодействие с восстановителем и перейдёт в возгоны. Объектами исследований работы являются: сульфидный цинковый концентрат, кеки от выщелачивания обожженных огарков, известь Алмалыкского известкового завода.

В основу работы положено изучение химических реакций между твердыми фазами, протекающими в шихте вельц-печи при нагреве. При этом шихта может содержать известь в количестве от 0 до 10 % от массы кека.

## 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

### 4.1 Объекты исследований

Гидрометаллургический способ получения цинка состоит из следующих основных стадий производства: обжига цинковых концентратов, выщелачивание огарка и электролиза цинк содержащих растворов.

На стадии выщелачивания огарка образуется твердый остаток - цинковый кек содержащий значительное количество цинка в форме феррита и других нерастворимых соединений. В месте с цинком в остаток от выщелачивания практически нацело переходят содержащийся в огарке свинец, золото, серебро, атакжедо50-60 % меди и около 30 % кадмия.

Содержание цинка в кеках и распределение его между растворов и твердым остатком на стадии выщелачивания зависят от качества и состава сырья. При переработке высокосортных концентратов с небольшим содержанием железа и свинца в цинковый кек переходит 10—12% цинка от исходного количества. При низком качестве концентратов степень перехода цинка в кек возрастает до 20-25 %. От этих же факторов в основном зависит и объем образующихся цинковых кеков. В первом случае выход их составляет 32-35% от массы исходных концентратов, во втором — до 38-41 %. В цинковых кеках, кроме указанных выше металлов, содержатся также редкие и рассеянные элементы [19, 20] .

Для исследования процесса вельцевания цинковых кеков, как в обычных условиях без добавки дополнительного компонента CaO или CaCO<sub>3</sub> , так и с их добавками, нами были отобраны 5 проб сульфидного цинкового концентрата для проведения окислительного обжига и последующего серноокислотного выщелачивания цинковых огарков с получением цинковых кеков. Химический состав проб сульфидного цинкового концентрата приведён в таблице 4.1.



Таблица 4.1 Химический состав проб цинкового концентрата

Основные компоненты	Содержание, %						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Zn	50,09	50,54	50,60	50,67	50,43	50,38	50,25
Cu	1,41	1,38	1,12	1,20	1,38	1,15	1,40
Pb	2,20	2,08	2,14	1,83	2,07	2,16	2,20
Cd	0,48	0,46	0,53	0,52	0,50	0,52	0,47
Fe <sub>общ</sub>	6,25	6,64	6,71	6,80	6,44	6,20	6,18
S <sub>общ</sub>	32,52	31,84	32,37	34,47	30,53	31,61	31,72
SiO <sub>2</sub>	3,50	3,46	3,38	3,20	3,29	3,50	3,48
CaO	1,60	1,53	1,25	1,30	1,36	1,48	1,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	1,08	1,20	0,90	1,01	0,97	1,02
Au, г/т	0,17	0,41	0,45	0,20	0,47	0,45	0,44
Ag, г/т	50,00	54,40	59,80	60,00	52,70	87,80	56,3

Рациональный состав цинкового огарка полученного после окислительного обжига сульфидного цинкового концентрата приведён в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Рациональный состав обожженного цинкового концентрата

№	Соединения	Содержание, %
1	ZnO	57,3- 60,73
2	ZnSO <sub>4</sub>	7,72 - 8,27
3	ZnS	0,71 - 1,12
4	ZnO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,59 - 16,3
5	PbO	0,9
6	PbSO <sub>4</sub>	1,22 - 1,3
7	CuO	0,68 - 1,35
8	CuSO <sub>4</sub>	0,20 - 0,43
9	CuS	0,12 - 1,3
10	CuO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29 - 0,4
11	CdO	0,33 - 0,62
12	CdSO <sub>4</sub>	0,08 - 0,1
13	CdS	0,10 - 0,14
14	CdO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20 - 0,27

15	FeO	0,62 - 0,70
----	-----	-------------

Продолжение таблицы 4.2

№	Соединения	Содержание, %
16	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38 - 0,40
17	MgSO <sub>4</sub>	1,1- 1,67
18	CaSO <sub>4</sub>	2,28 - 2,70
19	SiO <sub>2</sub>	2,8 - 3,33
20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,22 - 1,8
21	Прочие	1,11- 1,52

Окисленный цинковый концентрат подвергался сернокислотному выщелачивания с последующей фильтрацией. Состав полученных цинковых кеков приведён в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Химический состав цинковых кеков по основным компонентам

Соединения	Содержание, %
Zn	18,2- 22,5
в том числе:	
ZnO	1,64 - 2,36
ZnSO <sub>4</sub>	0,54 - 0,90
ZnS	1,46 - 1,66
ZnO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,56 - 17,66
Pb	5,6 - 6,2
в том числе:	
PbO	0,51 - 0,65
PbSO <sub>4</sub>	0,17 - 0,25
PbS	0,45 - 0,47
PbO· Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,48 - 4,87
Cd	0,18 - 0,22
в том числе:	
CdO	0,0189 - 0,0198
CdSO <sub>4</sub>	0,0068 - 0,007
CdS	0,0137 - 0,017
CdO· Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,141 - 0,176

### Продолжение таблицы 4.3

Соединения	Содержание, %
в том числе:	
CuO	0,135 - 0,170
CuSO <sub>4</sub>	0,045 - 0,065
CuS	0,12 - 0,12331
CuO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,20 - 1,27
S	7,6 - 8,1
Fe	22,1 - 25,2
CaO	2,7 - 3,2
MgO	0,9 - 1,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1 - 2,8

## 4.2 Методика исследования

Для изучения окислительного обжига цинкового концентрата и цинковой шихты и факторов влияющих на образование не растворимых форм цинка, была собрана лабораторная установка (рис. 4.1) состоящая из лабораторной печи марки СНОЛ 2,5/М – 1, сборной модели печи кипящего слоя выполненной из нержавеющей стальной трубы – 2, воздушного компрессора марки УК-2М для подачи воздуха в печь – 3, нагревательной трубки для подогрева подаваемого воздуха изготовленной из стали – 4, автотрансформатора ЛАТР 2М для регулировки температуры в нагревательной трубке – 5. Перед началом эксперимента печь нагревалась до заданной температуры. Температура в рабочем пространстве в печи регулировалась автоматически. Скорость подачи воздуха в печь регулировалась при помощи рукоятки находящейся в компрессоре. Воздух подавался под таким давлением, чтобы концентрат в объёме печи находился во взвешенном состоянии (кипящий слой). Нагрев подаваемого в печь воздуха, производится за счет подключения постоянного тока к

нагревательной трубке, температура в трубке регулируется при помощи автотрансформатора. Проба концентрата порциями загружается в печь с верхней части (рис. 4.1).

Обожжённый концентрат (огарок) самопроизвольно разгружается из нижней части печи в чашку, где охлаждается. После охлаждения огарок подвергается химическому и фазовому анализу. Для изучения процесса выщелачивания окисленных цинковых концентратов и определения выхода и состава образующихся кеков, была смонтирована *специальная установка* приведённая на рисунке 4.2.

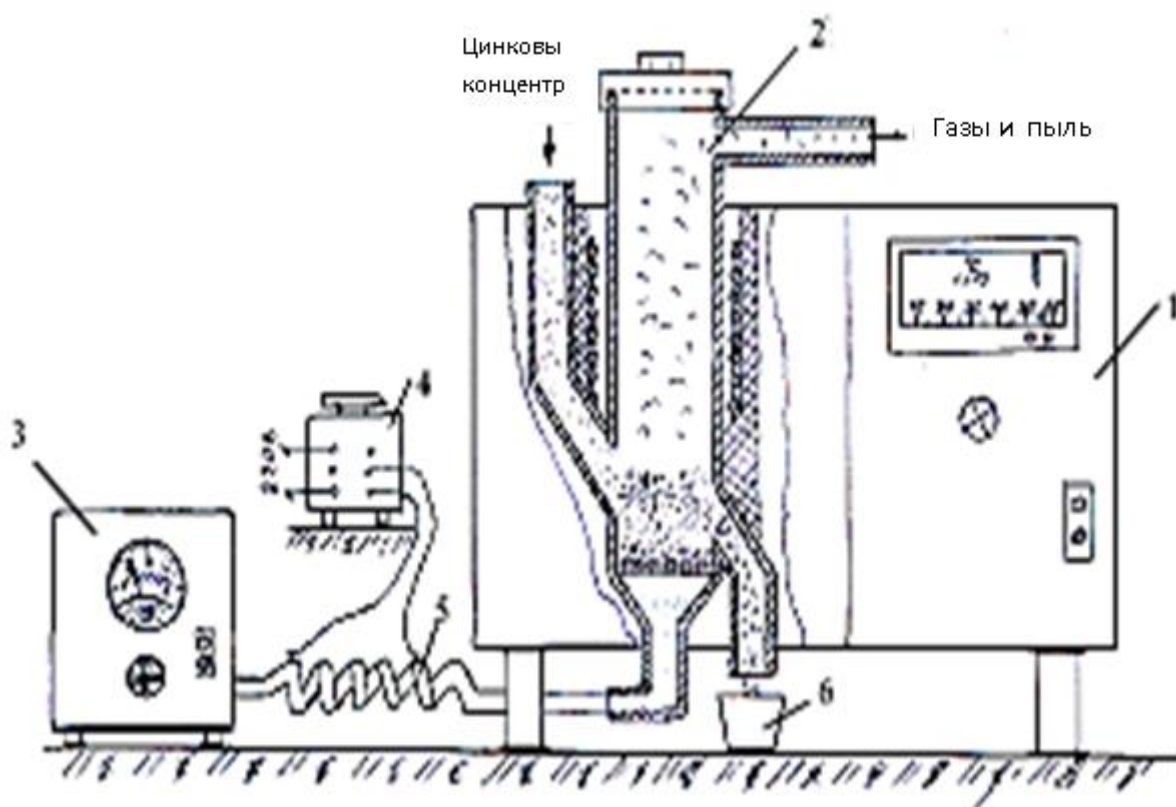


Рисунок 4.1. Лабораторная установка для обжига цинкового концентрата и  
ШИХТЫ  
(1. Шахтная печь СНОЛ 2,5/М 2. Модель печи «КС» 3. Воздушный компрессор УК-2М 4. Автотрансформатор ЛАТР-2М 5. Нагревательная трубка из стали 6. Чашка для приема огарок)

Перед обжигом цинковый концентрат подвергался сушке. Сушку концентрата проводили в лабораторном сушильном шкафу при температуре 105-110<sup>0</sup>С.

Во время эксперимента заданное отношение ж:т поддерживали добавлением объема проводы, равного объему аликвотной части, взятой для проведения анализов через определенные промежутки времени.

Пробы пульпы для анализов фильтровали через бумажный фильтр с синей лентой, фильтрат анализировали на цинк, медь и другие компоненты [21,22]. После завершения опыта фазы разделяли фильтрацией, кек трехкратно промывали декантацией горячей водой (80<sup>0</sup>С), высушивали до постоянства массы и подвергали анализу на содержание и форму нахождения цинка и других элементов.

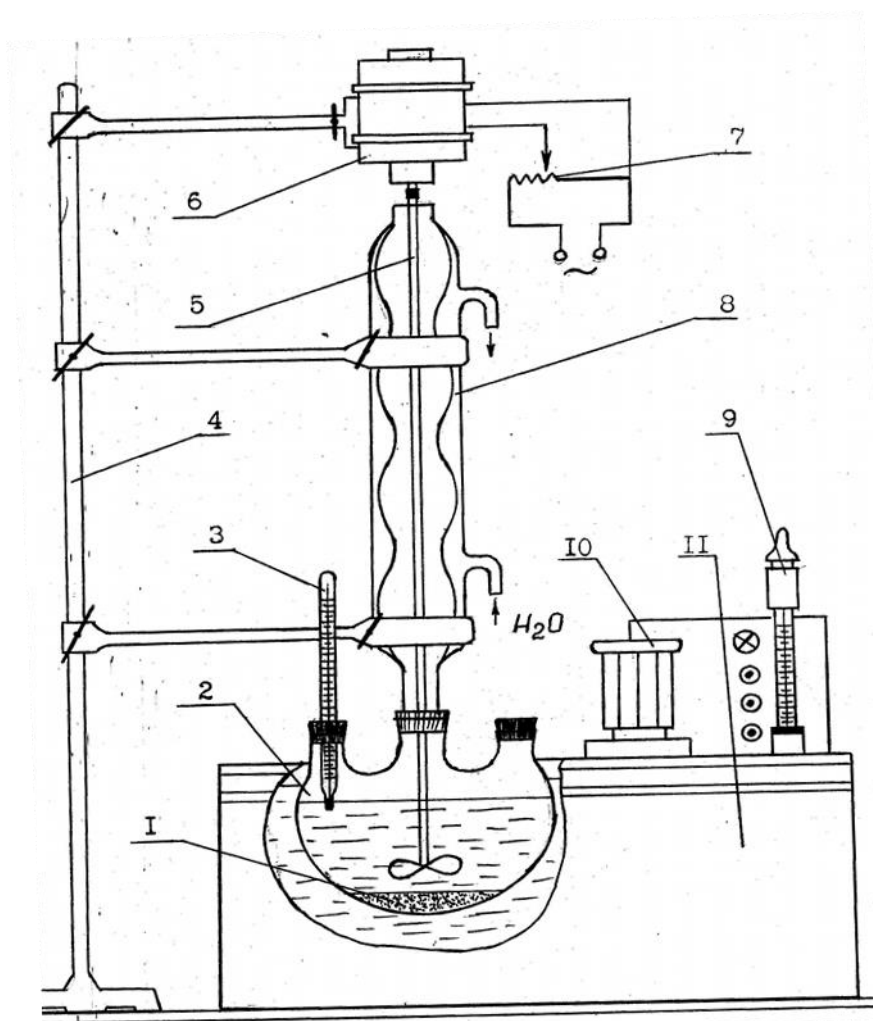


Рисунок 4.2. Установка для выщелачивания обожжённого цинкового (концентрата 1-твёрдая фаза; 2-трехгорловая колба; 3-термометр; 4-укрепляющий штатив; 5-мешалка; 6-электродвигатель; 7-ЛАТР; 8-холодильник; 9-контактный термометр; 10-электродвигатель термостата; 11-термостат)

Изучение воздействия окиси кальция при вальцевании цинковых кеков, проводилось на лабораторной установке трубчатой вращающейся печи (рис. 4.3). Установка состоит из компрессора, трубчатый вращающейся электропечи с внутренним диаметром 53 мм, длиной 517 мм, охлаждающей и улавливающей возгоны системы. Печь имеет жёстко закрепляющиеся на опоры съёмные крышки с внутренними подшипниками, которые надеваются на обоих концах печи. В центре крышек имеются отверстия, которые служат для загрузки и разгрузки материала, подачи пара, а также для отвода возгонов обжига.

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

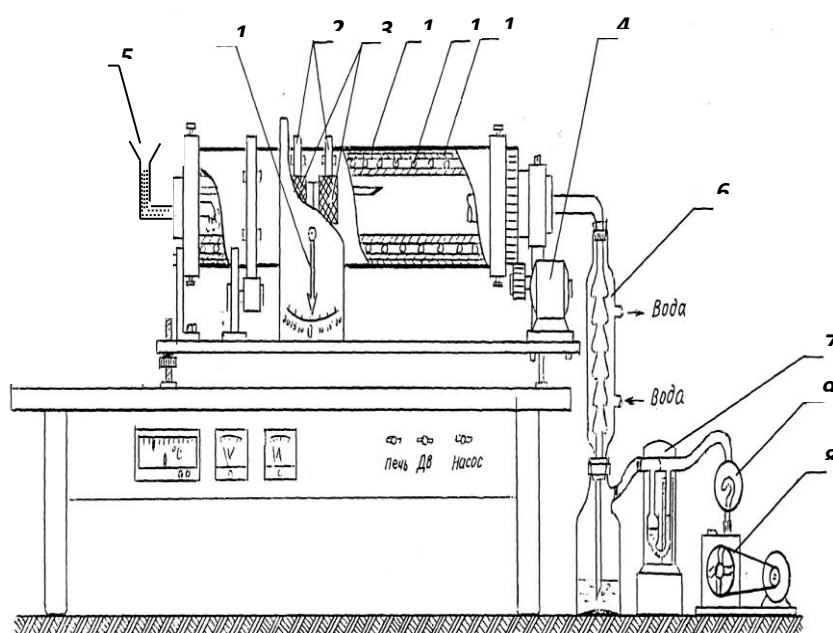


Рисунок . 4.3. Лабораторная установка для вальцевания цинковых кеков (1- трубчатая вращающаяся печь (ТВП); 2 - контактное кольцо; 3 – графитовый контакт; 4- электродвигатель; 5- воронка для загрузки шихты; 6 - холодильник; 7 - манометр; 8 – воздушный насос; 9 – стеклянный шар для стабилизации подсоса; 10 – указатель наклона печи; 11 – кварцевая трубка; 12 - них ромовая спираль)

### 4.3 Восстановление силикатов цинка

Силикат цинка  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$  относится к трудно восстанавливаемым соединениям. Сравнивая термодинамические характеристики реакции и реакции (2.1) можно видеть, что константы равновесия реакции (4.1) на 2 порядка меньше, чем реакции (2.1) восстановления чистого оксида цинка.



$$\Delta Z_{(5.5)} = 263\,600 - 189,5T \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta Z_{(5.5)} = -263/6 \text{ кДж/моль}.$$

Ниже приведены значения  $\Delta Z$ , определенные по реакции (4.1):

$t, ^\circ\text{C} \rightarrow$	1000	1100	1200	1300
$\Delta Z_{(5.5)}, \text{кДж/моль} \rightarrow$	22,4	3,4	-15,5	-34,5

Кинетику восстановления силиката цинка  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$  оксидом углерода изучали Н.П.Диев и А.И.Окунев при 1000 – 1200 °С. Восстановление силиката с заметной скоростью (3 % (по массе) /ч) начинается при 1000°С. Повышение температуры значительно ускоряет восстановление. Так, при 1200 °С за час восстанавливается 16,5% силиката цинка, при этом кажущаяся энергия активации восстановления составляет 129,7 к Дж/моль. Введение добавок карбонатов калия и натрия меняет кинетический характер кривых восстановления и повышает скорость восстановления  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ ; кажущаяся энергия активации снижается до 71,14 кДж/моль. В работе [25] показано, что при 900-1200 °С реакция взаимодействия силиката цинка  $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$  с оксидом углерода протекает медленнее, чем взаимодействие  $\text{ZnO}$  с водородом, оксидом углерода и реакции газификации углерода (рисунок 4.5.)

Рисунок 9. Зависимость скорости реакций восстановления силиката цинка и оксида цинка от температуры:

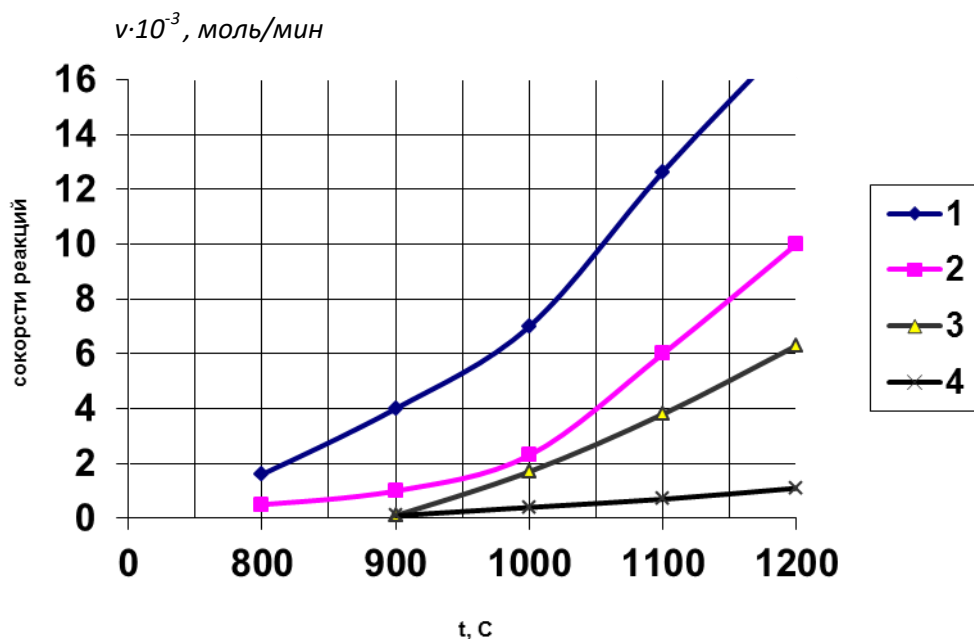
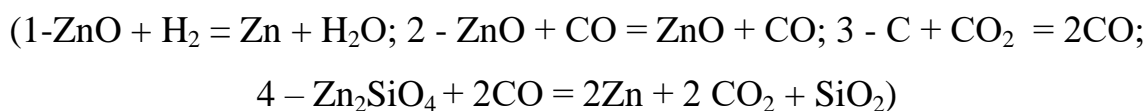


Рисунок 4.4 - Зависимость скорости реакций восстановления силиката цинка и оксида цинка от температуры



В описаниях пирометаллургических процессов плавки и вельцевания часто при изложении химизма процессов пользуются реакциями вытеснения одних окислов другими из тех химических соединений, которые образуются в шлаках. Так, например, при свинцовой плавке  $\text{PbO}$  вытесняется из его силикатов с помощью  $\text{FeO}$ :



а также  $\text{FeO}$  вытесняется из силикатов с помощью  $\text{CaO}$ :



На основании этого развилось представление о сильных и слабых кислотах и о сильных и слабых основаниях в шлаковых расплавах. Сильные окислы вытесняют из химических соединений более слабые, которые остаются в расплаве в свободном состоянии или, если их количество превышает растворимость окисла в расплаве, они выпадают в виде самостоятельной твердой фазы. «Сила» кислотного или основного окисла в

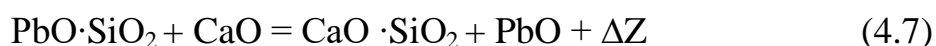


расплаве может быть измерена термодинамическим потенциалом образования соединений из окислов ( $\Delta Z$ ). Чем больше величина термодинамического потенциала (его отрицательное значение), отнесенная к 1 молю кислотного окисла, тем более «сильно» основание и тем более прочно его соединение с кислотным окислом. Точно так же из двух кислотных окислов более сильным будет тот, который дает численно большую отрицательную величину термодинамического потенциала образования химического соединения, отнесенного к 1 молю одного и того же основного окисла.

Например, обозначив для силикатов



получим для реакции:



величину термодинамического потенциала  $\Delta Z$ , равную разности термодинамических потенциалов образования  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ , т. е.  $\Delta Z = \Delta Z_2 - \Delta Z_1$

Если величина  $\Delta Z$  отрицательна, то равновесие описанной выше реакции будет сдвинуто в сторону образования свободного  $\text{PbO}$ . Таким образом, если к расплаву силиката  $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$  добавить  $\text{CaO}$ , то он вытеснит  $\text{PbO}$  из его соединения с  $\text{SiO}_2$ , правда, не целиком, а до наступления равновесия, и наоборот, если к расплаву  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  добавить  $\text{PbO}$ , то  $\text{PbO}$  тоже вытеснит  $\text{CaO}$  из его силиката, но (согласно величине константы равновесия  $K$ ) в значительно меньшей степени, чем в первом случае, с достижением того же первого состояния равновесия, характеризующегося величиной  $K$ .

Наиболее сильный кислотный окисел в шлаках  $\text{SiO}_2$ , затем  $\text{P}_2\text{O}_5$ , наиболее слабые — амфотерные:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ . Таким образом, можно говорить о сродстве окисла к другим окислам (например, о сродстве к  $\text{SiO}_2$ ). Приблизительно об этом сродстве можно судить по величине теплоты образования соединения из окислов, так как в расплавах  $\Delta Z \approx Q$ . Величины  $Q$

для большинства силикатов определены калориметрический и дают представление о сравнительном сродстве к  $\text{SiO}_2$  различных окислов. Ниже приведены теплоты образования  $Q_{298}$  некоторых силикатов и алюминатов, ккал/моль.

Как видно из приведенных данных, наибольшим сродством к  $\text{SiO}_2$  обладают окислы щелочных, затем щелочноземельных металлов; меньшим — низшие окислы тяжелых цветных металлов и, наконец, наименьшим сродством к  $\text{SiO}_2$  обладают амфотерные окислы.

Таблица 4.4 – Сродство металлов к оксиду кремния можно представить в общем виде следующим образом:

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	62,5
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	55,5
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	30,2
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	21,5
$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	15,1
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	8,7
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	7,0
$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	5,7
$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	11,5
$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	7,0
$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	2,5
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1,6
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	3,69

«Сильные» основные окислы и «сильные» кислотные окислы образуют наиболее термодинамически прочные соединения. «Слабые» основные окислы со слабыми кислотными образуют термодинамически нестойкие химические соединения.

#### **4.4 исследование влияния СаО на показатели извлечения цинка при вельцевании цинковых кеков**

Согласно результатам анализа цинковых огарков (таблица 4.2.), полученных при обжиге сульфидных цинковых концентратов и цинковых кеков (таблица 4.3.), полученных при сернокислотном выщелачивании цинковых огарков, основной причиной потерь цинка является образование труднорастворимых форм цинка (феррит цинка, силикат цинка, сульфид цинка) при обжиге сульфидных цинковых концентратов.

Для исследования возможности снижения содержания цинка в клинкере, было проведено вельцевание цинковых кеков, состав которых приведён в таблице 4.3. Вельцевание проводилось, как с добавкой в шихту СаО, так и без её добавки. Вельцевание проводилось на установке показанной на рисунке 4.3. Предварительно цинковый кек после сернокислотного выщелачивания цинковых огарков, подвергался сушке. Для исследования было отобрано 6 навесок проб высушенного цинкового кека по 100 г каждая. Для проведения вельцевания в лабораторных условиях была подготовлена шихта состоящая из кека, кокса и СаО. Количество кокса во всех пробах составляло 35% от веса навески. Количество СаО добавленного в навески составляло соответственно:

- проба 1 – без добавки СаО;
- проба 2 - 1% СаО от общей массы навески;
- проба 3 - 3% СаО от общей массы навески;
- проба 4 - 5% СаО от общей массы навески;
- проба 5 - 7% СаО от общей массы навески;
- проба 6 - 10% СаО от общей массы навески.

При экспериментальных исследованиях изучались следующие зависимости:

- степень восстановления цинка из кеков в зависимости от концентрации СаО ( $\text{CaCO}_3$ ) введенной в шихту вельцевания;

- зависимость степени восстановления цинка от температуры процесса вельцевания;
- зависимость степени восстановления цинка от продолжительности процесса вельцевания;
- установление оптимального режима процесса вельцевания цинковых кеков при введении в шихту вельцевания CaO (CaCO<sub>3</sub>).

Результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 4.5 и на рисунке 4.5.

Таблица 4.5-Извлечения цинка в возгоны в зависимости от концентрации CaO и температуры процесса вельцевания.

Температура процесса, t°С.	Выход цинка % при содержания CaO в шихте, %					
	без добавки	1,0 % CaO	3,0 % CaO	5,0 % CaO	7,0 % CaO	10,0 % CaO
1000	58,06	57,86	57,90	58,04	57,69	57,58
1050	67,75	69,88	72,07	72,27	72,64	73,40
1100	78,61	80,04	80,62	84,81	86,95	88,28
1150	84,06	86,78	85,85	87,45	90,70	91,7
1200	85,32	86,84	88,97	90,52	92,84	93,09

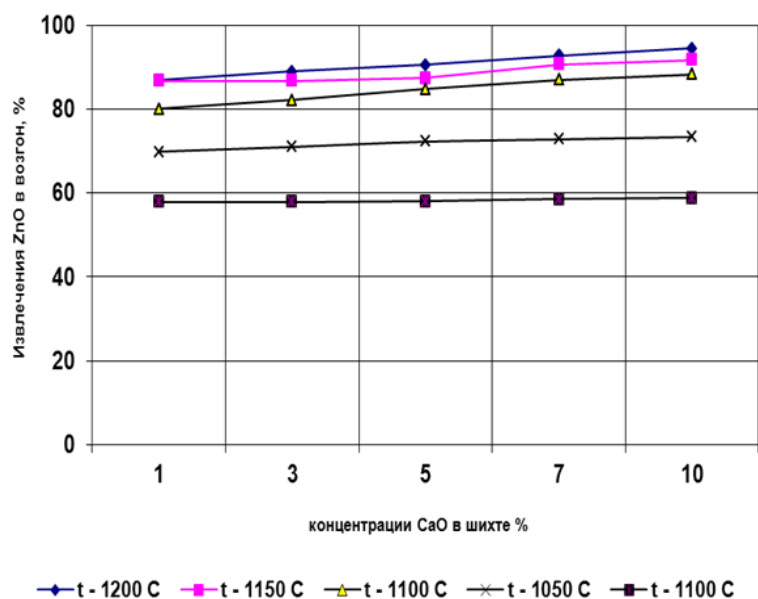


Рис. 4.5 - Зависимость извлечения цинка в возгоны от концентрации CaO

Таблица 4.6 Характеристика поступающего кокса-мелочи

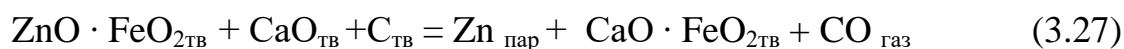
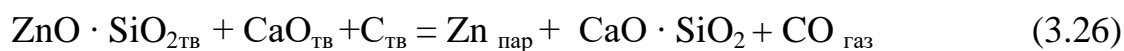
Место производство	Дата отгрузки	Характеристика коксовый мелочи в %					
		$W^p$	$A^d$ зольность	Cl хлориды	$S^d$	$C^{daf}$	$V^{daf}$ летучих
Ахунбобаева	14.03.2016г	6,4	1,44	0,013	2,77	89,52	10,37
		7,6					
	25.03.2016г	7,8	0,64	0,009	2,55	89,25	10,89
		7,6					
	29.03.2016г	6,8	1,12	1,010	2,62	89,45	10,55
Заринск	08,01,2016г		15,20	0,02	0,80	86,99	5,06
	09,01,2016г		15,20	0,02	0,80	86,99	2,65
	12,01,2016г		14,18	0,03	0,71	84,18	3,01
	15,01,2016г		14,08	0	0,82	85,44	2,54
	22,01,2016г		15,78	0,02	0,85	83,71	3,53
	28,01,2016г		15,80	0,02	0,93	87,10	2,68
Заринск	05,02,2016г		16,12	0,022	0,61	82,93	3,85
	12,02,2016г		16,04	0,029	0,87	92,47	2,08
	21,02,2016г		15,00	0,01	0,55	95,13	3
	27,02,2016г		14,15	0,02	0,93	92,09	2,28

Коксовая мелочь поступает из Заринская в открытых вагонах, по этому повышенная влажность. Так как высокая влажность приводит к высокому расходу кокса-мелочи, то предлагается отгружать в закрытых вагонах, тем самым предохранять его от влаги.

Из приведённой зависимости видно, что оптимальное содержание CaO в шихте, при котором удаётся достичь максимального извлечения цинка в возгоны (92,84%) равно 7 %. При этом определено, что оптимальная температура процесса составила 1200 °С. Дальнейшее повышение температуры не целесообразно, так происходит образование капелек металлического чугуна и настывлей на внутренней поверхности печи.

Как видно из графика восстановление цинка из кеков при добавке в шихту CaO начинается при температуре процесса выше 1150 °С. Это можно

объяснить, по-видимому, тем, что при данной температуре частицы кека размягчаются и CaO начинает взаимодействовать с ферритом и силикатом цинка находящимся в кеках по следующей реакции.



Химический состав клинкера полученного при вельцевании цинковых кеков без добавки CaO следующий, %:

Zn – 3 - 3,5; Cu – 3 - 3,5; Fe – 34 - 34,6; As – 0,18 - 0,2; C – 16,7 - 17;

Pb- 0,53 - 0,61; Ag- 0,03; Au – 2,52 г/т.

Химический состав клинкера полученного при вельцевании цинковых кеков с добавкой CaO следующий, %:

Zn -1,2-1,3; Cu – 3,4-3,8; Fe – 34,5-35,2; As – 0,17-0,19; C – 16,7-17,0;

Pb- 0,51-0,58; Ag- 0,03; Au – 2,6 г/т.

Таким образом, добавка в шихту вельцевания CaO в количестве 7% от массы кека приводит к повышению извлечения цинка в возгоны до 92,84%, а извлечение цинка в возгоны без добавки в шихту вельцевания CaO составило 84,32 %.

#### **4.5 Технологическое оформление процесса вельцевания цинковых кеков с добавкой CaO**

Процесс вельцевания по предлагаемой технологии не требует изменения аппаратного оформления и основных технологических параметров и осуществляется следующим образом:

-перерабатываемый материал в случае необходимости дробится до зерен величиной 5 -10 мм;

- кокс вводится в шихту в количестве 35% от массы перерабатываемого материала и частицы его крупнее, чем размер зерен, сырья.

Кроме кокса по предлагаемой технологии в шихту вельцевания добавляется CaO в количестве 7% от массы кека. Вельцевание осуществляется в трубчатых вращающихся печах, преимущественно двух

размеров: 41x2,5 и 50x3,6 м (рисунок 2.3). Для передвижения материала при вращении печи, печь располагается под углом  $2-3^0$  к горизонту. Скорость вращения печи 0,7-1,5 об/мин.

Вальц-печь работает по принципу противотока, и газы отводятся через верхнюю головку печи, через которую в печь загружают цинксодержащее сырьё, коксик и СаО. Исходные материалы шихты загружаются в печь по загрузочной течке, проходящей через пылевую камеру. В загрузочную течку исходное сырьё, коксик и СаО дозированные в необходимом соотношении подаются ленточными питателями из бункеров, расположенных над верхней головкой печи. Шихта перемещается от верхней головки к нижней. Шихта занимает 15 - 20% объема печи. Она располагается на поднимающейся при вращении печи стенке и постепенно с нее ссыпается. При этом шихта хорошо перемешивается и достигается тесный контакт окислов с восстановителем. Схема вальц-печи приведена в приложении А.

Грубая пыль - механический унос, количество которого составляет 5 -6% от общего количества пыли, улавливается в циклонах и возвращается в шихту вальц-печей, а тонкие возгоны, улавливаемые в рукавных фильтрах, содержат 60 - 70% Zn и являются продуктом вальцевания. Извлечение цинка в возгоны (вальц-окись) при вальцевании достигает 92 - 93% и свинца – 88 - 90%. В клинкере остается 0,1 – 1,5 % Zn. Для определения выхода и состава вальц-окиси, произведём расчёт с использованием данных полученных в результате исследовательских работ. Для удобства, расчёт будем проводить на 100 кг цинковых кеков.

Состав цинковых кеков по основным компонентам следующий, в %:  
Zn -21,0; Pb – 5,6; Cd – 0,22; Cu – 1,50; Fe – 25,2.

Извлечение цинка в возгоны составило 92,84%, извлечение свинца 89,5%, кадмия 93,0%.

Количество Zn перешедшего в вальц-окислы:  $21,0 \cdot 0,9284 = 19,5$  кг

отсюда количество ZnO составит:  $81,4 \cdot 19,5 : 65,4 = 24,27$  кг

Количество Pb перешедшего в вальц-окислы:  $5,6 \cdot 0,895 = 5,02$  кг

отсюда количество PbO составит:  $223,2 \cdot 5,02 : 207,2 = 5,41$  кг

Количество Cd перешедшего в вельц-окислы:  $0,22 \cdot 0,93 = 0,21$  кг

отсюда количество CdO составит:  $128,4 \cdot 0,21 : 112,4 = 0,24$  кг

Суммарное содержание ZnO, PbO, CdO в вельц окислах составит:

$24,27 + 5,41 + 0,24 = 29,92$  кг.

В процессе вельцевания кеков, потоком газов механически уносится значительное количество компонентов шихты. Содержание ZnO+PbO+CdO в вельц окислах составляет 80%, количество прочих летучих компонентов в расчёте пренебрегаем. С учётом этого выход вельц-окиси составит:

$29,92 : 0,8 = 37,4$  кг.

В вельц-окиси содержится, %:

Zn(ZnO):  $19,5 : 37,4 \cdot 100 = 52,14$  (64,9)

Pb(PbO):  $5,02 : 37,4 \cdot 100 = 13,43$  (14,74)

Cd(CdO):  $0,21 : 37,4 \cdot 100 = 0,57$  (0,65).

Поступит в вельц-окись компонентов шихты за счёт механического уноса:  $37,4 - 29,92 = 7,48$  кг.

Механические потери ценных металлов при вельцевании равны, в %:

Zn – 1,43; Pb – 1,08; Cd – 7,0:

Zn:  $21,0 \cdot 0,0143 = 0,3$

Pb:  $5,6 \cdot 0,0108 = 0,06$

Cd:  $0,22 \cdot 0,07 = 0,01$

С учётом указанных потерь в клинкер перейдёт Zn, Pb, Cd:

Zn:  $21,0 - (1,43 + 0,3) = 1,2$  кг

Pb:  $5,6 - (1,08 + 0,06) = 0,52$  кг

Cd:  $0,22 - (0,21 + 0,01) = 0$  кг

Согласно результатам расчёта, распределения ценных металлов по продуктам вельцевания будет следующий (таблица 4.7.).



Таблица 4.7 Распределение Zn, Pb, Cd по продуктам вельцевания

Продукты	Распределения, %		
	Zn	Pb	Cd
Вельц-окись	92,84	89,5	93,0
Клинкер	5,73	8,98	-
Потери	1,43	1,08	7,0

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование кинетики углетермического восстановления феррита цинка показало, что добавка 5 %  $\text{CaCO}_3$  увеличивает скорость отгонки цинка в 1,26 раза при  $1050^\circ\text{C}$  и в 1,13 раза при  $1100^\circ\text{C}$ . В присутствии  $\text{CaCO}_3$  уменьшается степень спекания восстанавливаемого феррита, что частично связано с уменьшением восстановления железа до металла.

Экспериментальным путём установлено, что оптимальной температурой при вельцевании цинковых кеков с добавкой  $\text{CaO}$  является  $1150 - 1200^\circ\text{C}$ . При данной температуре извлечение цинка в возгоны составляет 92-93%. Оптимальное содержание  $\text{CaO}$  в шихте, при котором удаётся достичь максимального извлечения цинка в возгоны (92,84%) равно 7 %.

Определено, что содержание цинка в клинкере, полученном при вельцевании цинковых кеков с добавкой  $\text{CaO}$  составило 1,2-1,3%, а без добавки  $\text{CaO}$  3,0-3,5%. Выход вельц-окиси составил 37,4%. В вельц-окиси содержится, в %:  $\text{Zn}(\text{ZnO}) - 52,14 (64,9)$ ;  $\text{Pb}(\text{PbO}) - 13,43 (14,74)$ ;  $\text{Cd}(\text{CdO}) - 0,57 (0,65)$ .

Предлагается при вельцевании цинковых кеков проводить добавку 10%  $\text{CaO}$  при конечной температуры вельцевания  $1200$  градусов

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каримов И.А. Наша главная задача – дальнейшее развитие и повышение благосостояния народа. – Т.: Узбекистан. 2010. – 72 с.
2. Каримов И.А. Узбекистан на пороге XXI века: угрозы безопасности, условия и гарантии прогресса. – Т.: Узбекистан, 1997.- 315 с.
3. Снурников А.Г. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1977. – 272 с.
4. Абдеев М.А. Современные способы переработки свинцово-цинковых руд и концентратов. – М.: Металлургия, 1964. – 286.
5. Gabor J.D. – “AIChE Journ”. 2002. v. 18. p 249-255.
6. Harakas N.K., Beatty K.O. -: Chem. Eng. Progress. Symposium Series. 2003. v. 59. N 41. p. 122-128.
7. [https://www.google.com/search?q=pyrometallurgy+of+zinc&oq=pyrometallurgy+of+zinc&gs\\_l](https://www.google.com/search?q=pyrometallurgy+of+zinc&oq=pyrometallurgy+of+zinc&gs_l)
8. [http://www.rhi-ag.com/internet\\_en/products\\_solutions\\_en/](http://www.rhi-ag.com/internet_en/products_solutions_en/)
9. Юсупходжаев А.А. Термодинамика и кинетика металлургических процессов. Т. ТашГТУ. 2009. – 82 с.
10. Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1998.  
– 190 с.
11. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия. 2001 г. – 504 с.
12. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. -М.: Металлургия, 1982. – 478 с.
13. Санакулов К.С. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. – Т.: ФАН АН РУз, 2009. – 405 с.

14. Уткин Н.И. Цветная металлургия. Технология отрасли. - М.: Металлургия, 2001. – 450 с.
16. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия. 2001 г. – 504 с.
17. Лейзерович Г.Я. Обжиг в кипящем слое. - М.: Металлургия, 1996. 378 с.
18. Кучин Г.М. Обжиг цинковых концентратов в кипящем слое. - М.: Металлургия. 1986. – 287 с.
19. Лоскутов Ф.М. и др. Цветная металлургия. - М.: Металлургия, 1983. – 452 с.
20. Филиппова Н.А. Фазовый анализ руд. - М.: Металлургиздат, 1963. - 212 с.
21. Фейнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. - М.: Металлургиздат, 1963. - 625 с.
23. Абдеев М.А., Колесников А.В., Ушаков Н.Н. вельцевание цинк-свинец содержащих материалов – М.: Металлургия, 1985. – 120 с.
24. Ушаков Н.Н., Колесников А.В., Абдеев М.А. Исследования термодинамики и кинетики реакций в металлургии свинца и цинка. - Науч. тр./ВНИИ цветмет. Усть-Каменогорск: ВНИИ цветмет, 1983, № 42, с. 49-54.
25. Запасный В.В., Савраев В.П. и др. Комплексное использование сырья в металлургии свинца и цинка. - Науч. тр./ВНИИ цветмет. Усть-Каменогорск: ВНИИ цветмет, 1977, № 29, с. 92-103.