Тема лекции 5: Процессы переработки техногенного цинксодержащего сырья

Конспект лекции:

Характеристика и классификация техногенного цинксодержащего сырья. Цинксодержащее сырье разделено на классы А, Б и Г. Класс А подразделен на три группы.

1. Цинк чистый марок ЦВ00, ЦВ0, ЦВ1, ЦВ, Ц0А, Ц0, Ц1, Ц2, Ц3.

2. Сплавы марок ЦАМ-1, ЦАМ-1о, ЦАМ4-1в, ЦАМ4о, ЦА4, ЦАМ10-5, ЦАМ9-1,5.

3. Низкокачественные лом и отходы, не отвечающие требованиям 1 и 2 групп.

Лом и отходы указанных групп в зависимости от содержания металла относят к 1-му или 2-му сортам. В 1 и 2 группах содержание металла в 1-м сорте не менее 97 %, во 2-м – не менее 85 %, в 3 группе 60 и 45 % соответственно.

Стружку цинка и сплавов классифицируют по группам аналогичным образом. Стружка 1 и 2 групп должна содержать не менее 85 % металла, 3 группы – не менее 65 %.

Прочие отходы цинка и сплавов также подразделены на три группы.

1. Изгарь цинковая и гартцинк трех сортов: 1-й – гартцинк с содержанием Zn не менее 90 %, 2-й – изгарь с содержанием Zn не менее 65 %, 3-й гартцинк и изгарь с содержанием Zn не менее 40 %.

2. Изгарь цинково-свинцовая; сумма цинка и свинца в 1-м сорте не менее 50 %, во 2-м – не менее 40 %.

3. Отходы с содержанием цинка не менее 20 %.

В группе 1 класса А – в основном лом и отходы цинкового проката: обрезь листов, полос, лент, высечка, отработанные типографские клише и т.п.; в группе 2 – отходы и брак производства литых изделий из цинковых сплавов, лом карбюраторов двигателей внутреннего сгорания, в группе 3 – шлак, сплески, выломки литейного производства, нерассортированный карбюраторный лом.

Стружка в основном образуется при обработке литых изделий из цинковых сплавов, отходы класса Г – при горячем цинковании листовой и профильной стали, доменной плавке железных руд с повышенным содержанием цинка и в ряде химических производств. Химический состав цинксодержащего сырья представлен в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Химический состав техногенного цинксодержащего сырья, %

Лом и отходы	Zn	Pb	Cu	Fe	SiO_2	Al_2O_3	Прочие
Обрезь	85-97	0,1-2	-	0,1-2	-	-	1-10
Стружка	80-95	0,1-2	-	0,1-3	-	-	3-10
Стружка сплавов	60-90	0,1-0,2	1-5	1-2	0,1-1	0,5-2	10-30, в т.ч. 5-10 $Al_{мет}$
Лом карбюраторный	75-90	0,1-0,3	1-4	5-10	0,5-1	0,1-1	5-15, в т.ч. 2-10 $Al_{мет}$
Изгарь цинковая	40-75	0,5-1,2	0,1-0,3	0,5-2	0,5-0,7	0,5-1	20-50, в т.ч. до 20 Cl
Шлаки производства ЦАМ	65-70	0,1-0,2	2-5	3-7	0,3-1	16-18	10-15, в т.ч. 7-10 $Al_{мет}$
Изгарь цинково-свинцовая	40-50	18-22	0,1-3	0,5-1,5	0,5-1	0,5-1,5	20-30, в т.ч. до 1,5 Cl
Шламы производства искусственных волокон	30-40	-	-	1-2	7-10	-	40-50, в т.ч. до 6 S
Шлаки производства белил	10-24	1-2	0,3-0,6	10-17*	29-45	10-20	5-20, в т.ч. 3-16 C
Пыль (шлам) доменная	10-24	1-3	-	25-30	8-10	3-5	40-50, в т.ч. до 30 C
Пыль сталеплавильная	5-7	1-2	-	40-50	1-2	1-1,5	40-50
Лом щелочных гальванических элементов	12-14	0,12	-	24-26	25-27 MnO_2	-	35-40, в т.ч. 6-8 KOH
* - FeO							

Наиболее простой вещественный состав имеют лом и отходы 1 и 2 групп классов А и Б; они представлены металлическим цинком и цинковыми сплавами с некоторым количеством механического засора – железа, оксидов некоторых металлов.

Лом и отходы 3 группы тех же классов имеют более сложный вещественный состав, в них значительно выше механический засор, а лом, преимущественно карбюраторный, содержит большое количество стальных приделок – болтов, гаек и т.п.

Наиболее сложен вещественный состав следующих отходов – изгари, гартцинка, пылей, шламов, шлаков и т.п.

Цинковая изгарь – смесь металлического цинка с его оксидом и оксидами других

металлов (Al, Mg, Si, Ca, Fe), а также с силикатами и алюминатами этих металлов. В цинково-свинцовой изгари присутствуют свинец, его сплавы с цинком, а также оксиды, силикаты и алюминаты тех же металлов. Физическое состояние изгари – порошкообразное с кусковыми включениями различной крупности.

Вещественный состав гартцинка близок к изгари, но в нем значительно больше металлического цинка и меньше указанных выше соединений.

Пыли черной металлургии представлены оксидами Fe, Si, Ca, Mg, Zn, а также силикатами и ферритами. Шламы установок мокрой очистки газов металлургических агрегатов имеют аналогичный вещественный состав, но отличаются высоким содержанием воды.

Шлаки производства витерильных белил представляют собой смесь кусков и мелкой фракции и в основном содержат оксиды, силикаты, алюминаты цинка, свинца и железа, а также углерод. В шламах производства искусственных волокон – оксиды цинка, железа, кальция, сульфаты этих металлов.

В ломе гальванических элементов Zn и Fe присутствуют в основном в металлической форме, Mn – в виде оксидов, Hg – металла и оксида. В элементах также содержатся C, Cl и различные органические соединения.

Лом и отходы с высоким содержанием цинка и сплавов используют в качестве подшихтовочных материалов при производстве сплавов, высокосортные оксидные отходы применяют в металлургии для получения металла и в химической промышленности – для изготовления красок. Сложные химический и вещественный составы других отходов, содержащих металлы, оксиды, сульфиды, хлориды, органику и прочие соединения, требуют специальных способов их переработки.

Извлечение цинка из лома и отходов цветных металлов. На цинковых заводах широко применяют вельцевание цинковых кеков, образующихся при гидрометаллургической переработке концентратов. В шихту вельц-печей на многих предприятиях, кроме кеков, вводят некоторые виды вторичного и техногенного цинксодержащего сырья: свинцово-цинковую изгарь, шлаки производства витерильных белил, отработанные катализаторы и т.д.

Вельцевание цинкового сырья осуществляют в трубчатых вращающихся печах диаметром 2,6-3,6 и длиной 41-50 м, футерованных огнеупорным кирпичом. Скорость вращения – 1-2 об/мин. Печи отапливают мазутом или природным газом, в качестве восстановителя используют коксовую мелочь. За печью располагается пылевая камера, установка испарительного охлаждения газов и рукавный фильтр.

При составе шихты, %: 35-40 цинкового кека, 15-20 свинцово-цинковой изгари, 20-25 шлаков производства витерильных белил, 10-15 прочих отходов, получают вельц-оксиды и клинкер, содержащие соответственно, %: вельц-оксиды – 58-64 Zn, 8-11 Pb, 0,3-0,4 Cd, 0,6-2,4 SiO_2; клинкер – 0,5-1,2 Zn, 0,3-0,5 Pb, 1,5-3 Cu, 30-35 Fe, 6-8 CaO, 18-22 SiO_2, 8-10 Al_2O_3, 10-20 C. Клинкер совместно со штейном свинцовой плавки перерабатывают в шахтной печи цинкового производства, извлекая медь в более богатый штейн для сбыта медеплавильным предприятиям.

Извлечение цинка из отходов черной металлургии. Переработку пылей и шламов черной металлургии осуществляют с помощью вельц-процесса в США, Германии и наиболее широко – на металлургических предприятиях Японии, где вельцеванию подвергают гранулы размером 4-8 мм, получающиеся в результате грануляции смеси доменных и конвертерных пылей с железными концентратами. Восстановительный обжиг (~1050 ºС) проводят в вельц-печах диаметром 3,2-3,5 м длиной 52 м, наклоном 3°, со скоростью вращения 1 об/мин, производительностью - 160-200 т гранул в сутки, расходом коксика – 200-300 кг/т гранул.

Шихта – смесь гранул с коксиком – находится в печи 3 ч. Образующиеся при вельцевании металлизированные окатыши (~ %: 70 $Fe_{общ}$, 65,9 $Fe_{мет}$, 0,28 C, 1,0 S, 20,1 CaO+MgO) после магнитной сепарации, применяемой для удаления из них коксика и золы,

используют в доменном производстве. Отходящие газы поступают в водохлаждаемый стояк, затем – в систему очистки, состоящую из циклона, сухого электрофильтра, скруббера и мокрого электрофильтра. Очищенные газы сбрасывают в атмосферу, возгоны (%: 35 Zn, 10,4 Pb, 13,9 $Fe_{общ}$, 8,7 C) направляют на гидрометаллургическую переработку. Извлечение цинка в возгоны - 87 %.

Недостаток этого способа – относительно невысокое содержание цинка в возгонах, что не позволяет производить из них качественные белила; этот недостаток можно устранить, применяя схему, предусматривающую пирометаллургическую переработку первичных возгонов.

По этой схеме возгоны вельцевания доменной печи, содержащие, %: 66,9 Zn, 2,23 Pb, 0,13 Cd, 0,04 As, 2,08 Fe, подвергают окислительному обжигу при 1100-1150 ºС в течение 3 ч, в результате чего основная масса свинца, мышьяка и кадмия, благодаря повышенной упругости паров их оксидов, переходит в газовую фазу, а цинк остается в огарке. В возгоны переходит, %: 90-95 Pb; 90 As и до 80 Cd; извлечение цинка не превышает 2 %. Возгоны направляются на извлечение свинца и кадмия.

При вельцевании высокоцинковистого огарка, содержащего оксиды меди, железа, кремния, кальция, с добавкой 60 % коксика при 1200-1300 ºС в возгоны переходит до 97 % цинка; в этом случае они пригодны для получения качественных белил.

Наряду с пирометаллургическими методами пыль и подсушенный шлам доменного производства могут быть переработаны гидрометаллургическим способом с помощью щелочного выщелачивания и электролиза щелочного раствора.

Пыль или шламы выщелачивают при 55-70 ºС щелочным раствором, содержащим до 250 г/дм^3 NaOH. Пульпу подвергают сгущению и фильтрации. Кек, содержащий около 25 % Fe и 1,5 % C, после агломерации направляют на доменную плавку. Раствор поступает на электролиз с нерастворимыми анодами. Проведение процесса при высокой плотности тока (1350 А/м^2) позволяет выделить на катоде порошкообразный цинк. Отработанный электролит (10 г/дм^3 Zn) после добавления к нему NaOH направляют на выщелачивание пыли. Извлечение цинка из пыли в товарный цинковый порошок составляет 94 %, расход каустической соды – 1 т на 1 т продукции. Недостаток данной схемы – большой удельный расход каустической соды и электроэнергии.

Переработка изгари горячего оцинкования стали. На заводах черной металлургии при горячем оцинковании стальных листов, проволоки и других изделий образуются цинксодержащие отходы, состоящие из цинковой изгари, снимаемой с поверхности ванн, и гартцинка, оседающего на дно. Цинка в эти продукты переходит не один десяток тысяч тонн. Вследствие загрязнения примесями изгарь не находит сбыта и часто скапливается в отвалах на предприятиях черной металлургии. Химический состав изгари примерно следующий, %: 75 Zn, 0,60 Fe, 0,06 S, 0,01 Cu, 0,3 SiO_2, 0,65 Al_2O_3, 3,5 Cl. Значительная ее часть (80 %) имеет крупность более 1 мм. До 30 % цинка в изгари представлено металлическим цинком.

Вопросами переработки изгари занимался Гинцветмет, который предложил разделять изгарь на металлическую и неметаллическую составляющие и каждую из них перерабатывать отдельно. Металлическую часть рекомендуется плавить в индукционной печи под слоем флюса (хлористого аммония и древесного угля), расплавленный цинк разливать в слитки и реализовывать на предприятия вторичной цветной металлургии, производящих латуни. Состав получаемого цинка, %: 95,9 Zn, 1,54 Pb, 0,9 Fe, 0,4 Cu.

Неметаллическую часть изгари можно обжигать при температуре 800-900 ºС для удаления из нее прежде всего хлора. Его содержание должно быть снижено до 0,3 %. Полученный при обжиге оксид цинка можно использовать для приготовления белил или перерабатывать на цинковом заводе на металлический цинк.

Изгарь можно перерабатывать и на цинковых заводах. В этом случае, сырье, содержащее $ZnCl_2$ и отходы горячего цинкования, подвергают дроблению и классификации до крупности частиц 1 мм, а затем обрабатывают щелочным раствором при pH 10-12 и

температуре 100 ºС в течение 2 ч. Остаток промывают несколько раз водой при 70-90 ºС для удаления ионов хлора и солей аммония, а затем обрабатывают разбавленной серной кислотой при 40-80 ºС в течение 8 ч. Сульфатный раствор очищают от железа и других примесей известными способами, после чего направляют в электролизный цех для получения катодного цинка.

Извлечение цинка из шламов химического производства. Предприятия химической промышленности при производстве искусственного волокна потребляют значительное количество цинка в виде цинкового купороса. Купорос является обязательным компонентов при формировании искусственного волокна. Непременным условием является минимальное содержание в нем примесей. Часть купороса по мере загрязнения растворов поступает в очистные сооружения. В последних цинк осаждают содой в виде основного карбоната или известковым молоком в виде гидроксида. После осаждения вместе с другими твердыми отходами цинк поступает в шламонакопители.

Поскольку цинк не входит в состав искусственного волокна, то в конечном итоге, выполнив свою функцию, он весь переходит в шлам. В зависимости от применяемого осадителя и характера сточных вод, поступающих на очистку, состав получаемого шлама неодинаков. Содержание в нем цинка колеблется в пределах 5-40 %. Общее количество накопившегося шлама в пересчете на сухую массу составляет более 1,5 млн. т. В нем содержится около 200 тыс. т цинка.

Достаточно богатые по цинку шламы производства искусственного волокна можно перерабатывать по нескольким технологическим схемам. Наиболее оптимальным вариантом переработки шлама считается его прокалка в трубчатой печи при 750-810 ºС. Полученный огарок (состав, %: 62-70 Zn, 1,5 Fe, 8,5 SiO_2, 0,4 CaO, 0,4 MgO) подвергают сернокислотному выщелачиванию при 70 ºС, pH 1-1,5 и отношении Ж:Т=3:1. Пульпу сгущают и фильтруют, сульфатный раствор (120-140 г/дм^3 Zn) используют в производстве искусственного волокна, твердый остаток – кек, содержащий 10-15 % Zn (в основном в виде ферритов) направляют для вельцевания на цинковые заводы. Извлечение цинка в сульфатный раствор достигает 91-92 %, расход природного газа при обжиге – 250 м^3 на 1 т цинка.

Богатые цинком шламы производства искусственного волокна после их сушки на химических заводах можно транспортировать на цинковые заводы и перерабатывать их по обычной гидрометаллургической технологии.

Шламы производства искусственного волокна с содержанием 34-37 % Zn можно использовать для получения цинковых белил. С этой целью шлам после сушки и обжига плавят в электропечи и цинк переводят в возгоны. При повторном вельцевании таких возгонов получают оксид цинка с содержанием не менее 78 % Zn, который можно использовать для получения достаточно качественных цинковых белил.

Извлечение цинка из травильных растворов. Извлечение цветных металлов из отработанных травильных и гальванических растворов имеет большое значение, прежде всего с экологической точки зрения. В общем объеме таких растворов преобладающая доля по объему образования приходится на травильные, содержащие до 10 г/дм^3 Zn и около 5 г/дм^3 Cu. При существующей технологии регенерации травильных растворов на заводах обработки цветных металлов в качестве конечного продукта получают сульфат цинка с примесью меди, который поэтому не находит сбыта.

Указанный недостаток может быть устранен, если медь извлекать из отработанного раствора электролизом в псевдожидком слое. После глубокого обезмеживания раствор можно применять для гальванического цинкования, получения кондиционного сульфата и катодного цинка.

Извлечение цинка из обезмеженных травильных растворов в виде катодов наиболее рационально, но при низкой концентрации ионов цинка электролиз растворов не обеспечивает получения катодного осадка требуемого качества. Эта задача может быть решена при электролизе растворов на плоских катодах в псевдоожиженном слое (ПОС)

неэлектропроводных частиц; это улучшает массоперенос.

Применение ПОС при электролизе предварительно обезмеженных травильных растворов позволяет повысить качество получаемого катодного цинка, а раствор после электролиза использовать для травления проката сплавов, что делает утилизацию травильных растворов безотходной.

Цветные металлы (Zn, Cu, Ni и др.) могут быть достаточно полно извлечены из отработанных травильных и различных сульфатных растворов при различных значениях pH (Zn – при pH 2,2; Cu – при pH 3,5; Ni – при pH 5,5) с помощью промышленных экстрагентов, в частности, ди-2-этил-гексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК).

Несмотря на определенную сложность рассмотренных схем извлечения цветных металлов из отработанных растворов травильного и гальванического производств, их внедрение позволит экономить цветные металлы и, главное, значительно уменьшить ущерб, наносимый окружающей среде сбросом указанных растворов.

Контрольные вопросы:

1. На какие классы делится цинксодержащее сырье?

2. Перечислите основные разновидности цинксодержащего лома и отходов.

3. Какие пиро- и гидрометаллургические методы переработки цинксодержащего сырья вы знаете?

4. Сущность процесса вельцевания.

5. С какой целью извлечение цинка из травильных растворов проводят в псевдоожиженном слое?