**Тема лекции 8: Процессы переработки шлаков металлургического производства**

Конспект лекции:

В настоящее время на предприятиях цветной металлургии стран СНГ скопилось более 200 млн. тонн шлаков выплавки тяжелых цветных металлов медного, никелевого, свинцового и оловянного производств. Ежегодно в эти отвалы добавляется около 15 млн. тонн. Стоимость ценных металлов в наиболее богатой части шлаков свинцового и медеплавильного производств в 2-3 раза выше, чем в добываемых рудах. Таким образом, шлаки цветной металлургии могут рассматриваться как перспективная сырьевая база для получения дополнительного количества цветных металлов, а также железа, содержание которого в большинстве шлаков цветной металлургии сопоставимо с его содержанием в перерабатываемых железных рудах. Кроме того, шлаки – это сырье, которое не требует затрат на добычу: для вовлечения их в переработку на специальных установках необходимо лишь осуществить незначительные транспортно-погрузочные работы. Именно это является основным фактором экономики при переработке шлаков, так как при получении ценных компонентов из рудного сырья около 70 % всех затрат приходится на добычу и обогащение. Ниже приведен химический состав шлаков, получаемых при различных технологических процессах.

Таблица 8.1 – Химический состав шлаков, получаемых при различных технологических процессах, %

| Вид плавки | Cu | Ni | Zn | Pb | Fe | S | $SiO_2$ | CaO | $Al_2O_3$ | MgO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Отражательная плавка медного огарка | 0,4 | - | 4,35 | 0,09 | 26,8 | 1,12 | 40,8 | 1,73 | 9,79 | 1,95 |
| Отражательная плавка сырого медного концентрата | 0,41 | - | 2,84 | 0,03 | 34,85 | 1,85 | 30,04 | 7,75 | 6,85 | 1,01 |
| Шахтная плавка медного агломерата | 0,48 | - | 7,35 | 0,95 | 31,3 | 1,13 | 31,65 | 2,49 | 5,47 | 1,38 |
| Шахтная плавка свинцового агломерата | 1,1 | - | 12,6 | 1,5 | 33,7 | 0,8 | 22 | 12 | - | - |
| Шахтная плавка окисленной никелевой руды | 0,006 | 0,15 | - | - | 13 | - | 45 | 19 | 11 | 7,5 |
| Руднотермическая электроплавка | 0,08 | 0,10 | - | - | 25 | 0,9 | 42 | 5 | 7 | 12 |
| Электроплавка на ферроникель | - | 0,08 | - | - | 6,5 | - | 50 | 23 | - | - |
| Электроплавка оловянных концентратов | - | - | - | - | - | 5-10 Sn | 25-55 | 10-25 | 10-20 | 10-30 FeO |

По своему химическому составу шлаки могут быть условно разделены на три группы: 1) шлаки свинцовой и оловянной плавок и очень небольшое количество шлаков медной плавки, содержащие летучие компоненты – Zn, Pb, Sn – в таких количествах, что извлечение их экономически выгодно без полной, комплексной переработки шлака и извлечения всех компонентов; 2) шлаки медной плавки, содержащие менее 5 % Zn и Pb, с малым содержанием Cu и высоким железа. Переработка этих шлаков может быть целесообразной только при комплексном извлечении летучих компонентов, железа и силикатной составляющей; 3) никелевые шлаки и часть медных шлаков, в которых содержание цветных металлов слишком мало, чтобы можно было их извлекать, и мало железа, поэтому возможна прямая их переработка для использования силикатной части.

*Потери металлов со шлаками*. Различают три группы потерь металлов со шлаками:

1) механические, обусловленные наличием в шлаках взвешенных корольков металлов и штейна;

2) физические, обусловленные растворением в шлаке компонентов сульфидной или металлической фаз;

3) химические, обусловленные наличием в шлаке невосстановленных или несульфидированных оксидов.

Физические и химические виды потерь металлов в шлаках иногда объединяют в

группу электрохимических или физико-химических потерь.

В шлаках никелевого производства механические потери никеля колеблются от 20-30 (при электроплавке сульфидных медно-никелевых руд) до 97-98,5 % (при шахтной плавке окисленных никелевых руд), механические потери кобальта – от 30-50 до 50 % соответственно. Таким образом, промышленные шлаки представляют собой эмульсии с низкой концентрацией мелкодисперсных штейновых и металлических частиц. Размер капелек штейна и металлов в шлаках свинцового и медного производств колеблется в пределах от нескольких микрон до 0,1 мм.

*Технология переработки цинксодержащих шлаков*. Цинксодержащие шлаки образуются при плавке металлургического сырья в свинцовом, медном и оловянном производствах. В настоящее время в мировой практике применяют в основном три способа переработки таких шлаков: фьюмингование, вельцевание и электротермия. Наиболее распространен метод фьюмингования.

Сущность процесса фьюмингования заключается в следующем: в ванну расплавленного шлака, содержащего оксиды металлов, воздухом под давлением вдувают угольную пыль. Воздух подают в количестве, недостаточном для полного горения угля, поэтому углерод сгорает до CO, который и восстанавливает оксиды металлов, присутствующие в шлаке. Температура процесса – 1200-1300 °C, расход угольной пыли 17-25 % от массы шлака.

Главнейшие реакции процесса:

$$C+O_2=CO_2 \qquad (8.1)$$

$$CO_2+C=2CO \qquad (8.2)$$

$$ZnO+CO=Zn_{пар}+CO_2 \qquad (8.3)$$

Аналогично восстанавливаются и соединения свинца. Оксиды железа частично восстанавливаются до металлического Fe, которое реагирует с оксидами и сульфидами Pb и Zn:

$$PbO+Fe=Pb+FeO \qquad (8.4) \qquad PbS+Fe=Pb+FeS \qquad (8.5)$$

$$ZnO+Fe=Zn+FeO \qquad (8.6) \qquad ZnS+Fe=Zn+FeS \qquad (8.7)$$

Над шлаковой ванной пары металлов и сульфидов, а также CO окисляются за счет специально подводимого или естественно подсасываемого воздуха. Полученные оксиды Zn и других металлов выносятся потоком газов из печи и улавливаются в пылеуловителях.

Для продувки жидкого шлака угольной пылью применяют шахтные печи. Процесс заключается в следующем. В печь заливают 35-80 т жидкого шлака и сжатым воздухом через фурмы продувают измельченный уголь (0,07 мм). Фурмы специальной конструкции допускают одновременную подачу воздуха и топлива. В жидкой ванне протекают реакции (8.1) и (8.7), сопровождающиеся возгонкой Zn и Pb. Через 1,5 -2 часа, когда в шлаке останется ≈1,5-3,0 % Zn, процесс заканчивают и из печи выпускают обесцинкованный шлак. Начальное содержание в шлаке, %: 9-18,3 Zn, 1,2-4,5 Pb; после продувки, %: 1,4 -2,8 Zn, до 0,12 Pb.

Медь и драгоценные металлы переходят а штейн и по мере накопления его выпускают из переднего горна печи или электрообогреваемого отстойника. Отвальный шлак гранулируют и направляют в отвал. При фьюминговании в возгоны почти полностью извлекают Pb (98-99 %), на 90 % – Zn и на 80-85 % – Sn, однако этот процесс не позволяет извлекать из шлака медь и ряд других ценных компонентов.

Наряду с угольной пылью и мазутом фьюмингование шлаков проводят и природным газом. Интенсификация процесса фьмингования может осуществляться также путем обогащения дутья кислородом, подогрева дутья, применения металлических восстановителей.

Фьюминговые установки, как правило, перерабатывают жидкие горячие шлаки, поступающие из плавильных печей. Холодный шлак добавляют в относительно небольших количествах к горячему.

Процесс вельцевания (от нем. wälzen – катать) основан на взаимодействии шлака с

восстановителем. Осуществляется он в трубчатой вращающейся наклонной печи. Твердая шихта, перекатываясь по стенкам печи, нагревается до 1100-1200 °С за счет теплоотдачи стенок печи и горячих газов, при этом протекают реакции восстановления Zn, Pb и редких элементов до металлов. Пары металлов возгоняются и в пространстве над шихтой вновь окисляются и в виде оксидов уносятся газами в пылеуловительную систему.

Химизм процесса возгонки цинка из его оксидов можно представить реакциями:

$$ZnO+C=Zn_{пар}+CO-Q_1\ (Дж) \qquad (8.8)$$

$$2CO+O_2=2CO_2+Q_2\ (Дж) \qquad (8.9)$$

$$2Zn_{пар}+O_2=2ZnO+Q_3\ (Дж) \qquad (8.10)$$

Реакция (8.8) протекает в шихте, (8.9), (8.10) – над шихтой.

Присутствующие в значительных количествах в шихте оксиды железа восстанавливаются до металла, которое взаимодействует с соединениями цинка:

$$ZnO+Fe=FeO+Zn_{пар} \quad (8.11) \qquad ZnS+Fe=FeS+Zn_{пар} \quad (8.12)$$

Таким образом в возгоны извлекают Zn, Pb, Cd. Медь и благородные металлы, содержащие в шихте, не возгоняются и практически полностью остаются в клинкере – твердом остатке вельцевания, который направляют в шихту медной плавки. Выход клинкера – 85 %, а при повышенном расходе кокса – 100 % от массы шихты.

В связи с легкоплавкостью шлаков, для предотвращения спекания и расплавления в шихту добавляют кокс (50-55 % от массы шихты).

Готовая шихта питателем непрерывно загружается в печь и непрерывно продвигается вдоль нее. Занимая ≈15 % поперечного сечения печи, шихта располагается на поднимающейся при вращении печи стенке и постепенно с нее ссыпается. Благодаря этому шихта хорошо перемешивается, что создает тесный контакт оксидов с восстановителем и обуславливает высокое извлечение Pb и Zn в возгоны. Скорость вращения барабана 0,75-1,0 об/ мин.

Длительность прохождения шихты через печь, расположенную под уклоном 3-5 º, составляет 2-3 часа. За это время происходит восстановление и окисление паров металлов. Отходящие газы, содержащие оксиды, проходят через кирпичную пылеуловительную камеру и кулеры для охлаждения и поступают в электрофильтры или рукавные фильтры. Грубые частицы пыли оседают в пылевой камере и возвращаются в процесс вельцевания.

Извлечение в возгоны цинка составляет 93-97 %, Pb – 90-92 %. Клинкер от вельцевания шлаков содержит 0,39-0,87 % Zn и 0,05-0,1 % Pb. Свинцово-цинковые возгоны поступают на выщелачивание серной кислотой. Раствор направляют в основное цинковое производство, а свинцовый кек от выщелачивания перерабатывают в свинцовом производстве.

На УКСЦК освоен технологический процесс комплексной переработки твердых шлаков свинцовой плавки вельцеванием с последующей магнитной сепарацией клинкера и использованием немагнитной его части для производства строительных материалов.

Вельцевание применяют главным образом для цинковых кеков, окисленных руд, цинксодержащих шлаков свинцовых заводов, раймовки (остаток в виде сыпучей или полуспекшейся массы, получаемый при дистилляции Zn из его агломерата).

Основные недостатки процесса вельцевания – значительный расход кокса, образование большого количества требующих очистки газов, трудности при эксплуатации, связанные с образованием в печи настылей и низкой стойкостью футеровки.

Электротермическая переработка шлаков с конденсацией цинка. Если фьюмингование наиболее целесообразно применять для жидких шлаков текущего производства, а вельцевание можно использовать только для твердых шлаков, то электротермической переработке можно подвергать и твердые, и жидкие шлаки.

Электротермический метод позволяет в одну операцию получить жидкий металлический цинк и отвальный шлак, т. е. избежать процессов выщелачивания возгонов, электролиза цинка или переработки клинкера.

Плавка ведется в закрытых руднотермических печах, в которых электроды

погружены в шлак, служащий телом сопротивления. Электроплавка шлаков – восстановительный процесс, при котором расплав реагирует с находящимся на его поверхности коксом.

Шлак содержит большое количество железа и при восстановлении 85-90 % цинка восстанавливается до 30-35 % железа. Основные реакции восстановления Zn и Fe при температуре расплава 1250-1500 °С следующие:

$ZnO+CO \rightarrow Zn+CO_2$; $FeO+CO \leftrightarrow Fe+CO_2$;

$Fe_3O_4+CO \leftrightarrow 3FeO+CO_2$; $Fe_2O_3+CO \leftrightarrow 2FeO+CO_2$;

$C+CO_2 \leftrightarrow 2CO$; $3FeO+ZnO \leftrightarrow Zn+Fe_3O_4$;

$2FeO+ZnO \leftrightarrow Zn+Fe_2O_3$; $2FeO+2ZnO \leftrightarrow ZnO+Fe_2O_3+Zn$;

$2Fe_3O_4+ZnO \leftrightarrow Zn+3Fe_2O_3$; $4Fe_2O_3+Fe \leftrightarrow 3Fe_3O_4$;

$Fe_3O_4+Fe \leftrightarrow 4FeO$; $ZnO+Fe \leftrightarrow Zn+FeO$;

$ZnS+Fe \leftrightarrow Zn+FeS$; $ZnS+FeO \leftrightarrow ZnO+FeS$

Распространению электротермического метода переработки цинксодержащих шлаков в мировой практике препятствуют его недостатки: более низкое по сравнению с электролитическим качество металла и необходимость его рафинирования, высокое остаточное содержание цинка в обесцинкованном продукте, что не позволяет считать этот шлак отвальным; малая удельная производительность электропечей в связи с низкой скоростью возгонки цинка; высокий расход электроэнергии.

Цементационные способы переработки отвальных шлаков. Одним из возможных процессов, позволяющих извлечь из отвальных шлаков цветные металлы, а также железо, и подготовить силикатную часть шлака для производства из него различных строительных материалов, является процесс цементации металлов науглероженным жидким чугуном.

Цементационный метод обеднения шлаков основан на высокой активности углерода, растворенного в жидком чугуне, и протекает на границе чугун–шлак под слоем шлака по реакции:

$$Me^{2+}_{шл}+O^{2-}_{шл}+C_{чуг} \rightarrow Me_{чуг}+возгоны+CO_{газ}$$

Оксид углерода и пары летучих металлов обеспечивают перемешивание ванны, что способствует более высокой скорости извлечения ценных металлов из шлака, чем при работе с твердыми восстановителями (кокс, уголь).

Восстановленные из шлака Cu, Ni, Co и Fe переходят в чугун, а Zn, Pb, Sn и редкие металлы – в возгоны. По мере накопления в ванне печи чугуна, легированного медью и другими металлами, избыточное его количество периодически выпускают из печи.

Для обеспечения непрерывного протекания процесса восстановления металлов необходимо пополнять содержание углерода в чугуне в пределах 2-4 %. Такая концентрация необходима также для поддержания температуры плавления чугуна в пределах 1200-1350 °С и предотвращения настылеобразования. Необходимое содержание углерода в чугуне поддерживают путем периодической подачи в чугун измельченного кокса через сопло с помощью сжатого воздуха.

Цементационный метод переработки шлаков обеспечивает содержание металлов в отвальных шлаках, %: 0,03 Pb; 0,3 Zn; 0,06 Cu. Извлечение металлов в зависимости от содержания их в исходном шлаке составляет, %: Zn – 91,2-98,2; Pb – 95,1-99,0 (в возгоны); Cu – 78,0-98,5 (в черновой чугун).

*Технология переработки медьсодержащих шлаков.* В настоящее время конвертерные шлаки медного производства в основном возвращают для обеднения в жидком и реже в твердом виде в плавильные агрегаты. Загрузка жидкого конвертерного шлака в отражательные печи отрицательно сказывается на их работе и приводит к увеличенным потерям меди с отвальными шлаками.

Вывод конвертерных шлаков медеплавильного производства из основного технологического цикла на отдельную переработку позволяет в несколько раз снизить потери меди с отвальными шлаками отражательных печей. В некоторых случаях отдельная переработка конвертерных шлаков технологически необходима для вывода из процесса

таких примесей, как свинец, цинк и сурьма, загрязняющих черновую медь. Вывод конвертерных шлаков из шихты плавильных печей особенно необходим в связи с заменой отражательных печей автогенными и электротермическим агрегатами, в которых условия для их обеднения значительно ухудшаются.

В настоящее время в мировой практике получили распространение два основных способа переработки конвертерных шлаков медеплавильного производства – флотация и электротермия. На большинстве заводов, работающих по автогенной технологии, конвертерные шлаки главным образом флотируют. Шлаки печей взвешенной плавки обедняют на этих предприятиях в основном в электропечах.

Для успешного проведения флотации конвертерного шлака необходима его предварительная термическая подготовка (медленное охлаждение), цель которой получить более крупные зерна сульфидов и других соединений. Это достигается, к примеру, путем разлива шлака в прудки слоем 300 мм или кристаллизацией шлака в изложницах на разливочных машинах. Подготовленный таким образом шлак флотируют с применением соответствующих реагентов. Содержание меди в хвостах флотации составляет 0,2-0,4 %.

На отечественных предприятиях флотация конвертерных шлаков в виде отдельного технологического передела не организована, хотя выполненные в этой области исследования показывают техническую возможность и экономическую целесообразность применения флотации конвертерных шлаков на медеплавильных предприятиях стран СНГ.

Флотационный способ переработки конвертерных шлаков и шлаков автогенной плавки обеспечивает высокое извлечение меди, но требует предварительного замедленного охлаждения больших объемов шлака, его тонкого измельчения, задалживания определенного количества металла в обороте, возврата на повторную плавку большого объема медного концентрата. Кроме того, извлечение при флотации побочных металлов (Ni, Co, Zn) значительно ниже, чем меди. Это объясняет более широкое применение для шлаков взвешенной плавки электротермического способа обеднения.

В странах дальнего зарубежья процесс обеднения шлаков осуществляют в основном в отдельных электропечах сопротивления, куда самотеком поступает жидкий шлак с сульфидирующими добавками из плавильных агрегатов. Для обеднения применяют круглые, овальные и прямоугольные электропечи производительностью до 800 т/сут, работающие в режиме сопротивления периодически или непрерывно. Расход электроэнергии составляет 55-70 кВт·ч/т шлака. Иногда процесс обеднения проводят в двух последовательно установленных электропечах. Процесс обеднения сводится по существу к отстаиванию шлака при более высокой температуре. Образовавшиеся во время работы печи газы направляются в смеси с богатыми сернистыми газами на производство серной кислоты. Штейн из электропечи поступает на конвертирование. Обедненный шлак, содержащий 0,5-0,6 % Cu, гранулируют и отгружают цементным заводам.

*Контрольные вопросы:*

*1. Обоснуйте целесообразность переработки шлаков металлургического производства.*

*2. Классификация шлаков по химическому составу.*

*3. В чем преимущество электротермического метода переработки шлаков по сравнению с фьюминг- и вельц-процессами?*

*4. На чем основан цементационный способ переработки отвальных шлаков?*

*5. Перечислите основные недостатки флотационного способа переработки медьсодержащих шлаков.*