Тема лекции 9: Процессы переработки пылей металлургического производства

Конспект лекции:

На металлургических заводах в процессе обжига, агломерации, плавки сульфидного сырья, при конвертировании медных и медно-свинцовых штейнов, а также при переработке окисленного свинцово-цинкового сырья, цинкосодержащих и оловосодержащих шлаков получается значительное количество разнообразных по составу сухих пылей и возгонов.

Грубые пыли (с размером частиц несколько десятков микрон) образуются в основном за счет механического уноса перерабатываемых материалов, они близки по своему составу к исходному сырью и возвращаются в начало процесса. Тонкие пыли (порядка нескольких микрон и менее) образуются главным образом за счет конденсации паров металлов или их соединений и значительно обогащены некоторыми цветными и редкими металлами.

Основную часть тонких пылей составляют летучие металлы – свинец и цинк. Кроме того, в них концентрируются такие ценные компоненты, как кадмий, индий, таллий, селен, теллур, рений. В пыли переходят также мышьяк, хлор и фтор, значительно осложняющие их дальнейшую переработку.

Степень перехода в пыли и концентрация в них цветных и редких металлов определяются содержанием их в сырье, технологическим режимом металлургических процессов, свойствами образующихся при этом химических соединений и конструкцией систем пылеулавливания. За счет возгонки компонентов и относительно небольшого выхода тонких пылей содержание в них редких и некоторых цветных металлов даже при неполном их извлечении в десятки раз больше, чем в концентратах, и в 100-200 раз больше, чем в руде (таблица 9.1). Основная часть металлов в пылях представлена в виде оксидов, сульфидов, сульфатов, арсенатов, хлоридов, селенидов и других соединений.

Таблица 9.1 – Примерный состав образующихся и перерабатываемых пылей и возгонов, %

Производство	Zn	Pb	Cu	Cd	Bi	In	Ta	Ge	S
Медное:									
шахтная плавка	16-26	2-9	2-10	0,1-0,5	0,01	0,01-0,2	0,003-0,004	0,01-0,05	11-15
отражательная плавка	6-25	5-18	2-12	0,01-0,2	0,05-0,08	0,008-0,01	0,006-0,007	0,01	3,5-10
конвертирование	6-25	10-24	1-3	0,2-0,8	0,01-0,05	0,01-0,024	0,004-0,04	0,0005-0,003	3-9
Свинцовое:									
агломерация	1,4-2,0	50-60	0,2-0,5	1,0-1,5	0,1-0,2	0,001	0,12-0,3	0,001	-
шахтная плавка	8-28	32-54	0,1-0,5	1,5-3,0	0,02-0,1	0,002-0,5	0,008-0,02	0,001	-
конвертирование	6-12	44-56	1,2-1,6	0,2-0,6	-	0,004-0,007	0,001	0,001	3-5
Цинковое:									
вельцевание (возгоны)	56-65	4-14	0,2-0,5	0,02-0,6	-	0,005-0,045	0,002-0,004	0,002-0,005	2-4
фьюмингование (возгоны)	40-60	8-16	0,2-0,5	0,02-0,6	-	0,003-0,006	0,001	0,001-0,003	2-4

	Re	Se	Te	Fe	As	Sb	CaO	SiO_2	Cl	F
Медное:										
шахтная плавка	-	-	-	2-20	2-8	-	3-8	10-23	-	-
отражательная плавка	0,001-0,002	-	-	10-15	5-15	-	4-8	10-15	-	-
конвертирование	0,0014-0,004	-	-	0,1-0,8	0,8-1,6	0,1-0,6	-	-	-	-
Свинцовое:										
агломерация	-	0,15-0,9	0,07-0,2	-	0,5-5	-	-	-	0,5-6	0,1-0,3
шахтная плавка	-	0,05-0,4	0,07-0,2	-	0,5-3	-	-	0,1	-	-
конвертирование	-	0,4-0,9	0,03-0,1	0,2-0,4	7,5-20	-	-	-	-	-
Цинковое:										
вельцевание (возгоны)	-	-	-	1,5-2,5	-	0,02-0,04	-	-	0,1-0,8	0,01-0,2
фьюмингование (возгоны)	-	-	-	1,5-2,0	0,04-0,6	0,04-0,6	-	0,2-3	0,4-0,6	0,04-0,008

Извлечение ценных компонентов в пыли на отдельных переделах различно. Так, таллий в свинцовом производстве переходит преимущественно в пыли агломерации, кадмий – в основном в пыли шахтной плавки и частично в пыли агломерации, селен почти

равномерно распределяется между пылями агломерации, шахтной плавки и конвертирования полиметаллического штейна. При обжиге цинкового концентрата в шламы сернокислотного производства переходит большая часть селена и ртуть. В медном производстве при обжиге и плавке концентратов в пыли извлекается основное количество рения и висмута, при конвертировании штейна – значительная часть цинка, свинца, кадмия, висмута, индия, таллия, германия, рения. Суммарно в пыли всех пределов переходит от 60 до 90 % кадмия и таллия, более 80 % селена, ртути и рения, значительная часть цинка, свинца, индия.

Грубые пыли улавливаются в пылевых камерах, циклонах и сухих электрофильтрах. Наиболее тонкие пыли этими устройствами не улавливаются и в ряде случаев выбрасываются вместе в газами в атмосферу. Улавливание очень тонких пылей осуществляется главным образом в устройствах для мокрой очистки газов – скрубберах, пенных аппаратах и мокрых электрофильтрах – в виде пульпы, после сгущения которой получаются шламы, содержащие ряд ценных компонентов.

В связи с высоким содержанием свинца пыли свинцового производства в большинстве случаев возвращают на агломерацию. В некоторых случаях часть их обжигают и перерабатывают гидрометаллургическим способом в основном для извлечения кадмия. Многократный оборот пылей в производственном цикле приводит, с одной стороны, к накоплению в них цветных и редких металлов, с другой − при каждом цикле оборота возникают новые дополнительные потери металлов (механические, со шлаками, с газами за счет неполного улавливания легколетучих соединений).

Оборот пылей проводит не только к потере редких и цветных металлов, но и существенно осложняет технологию извлечения основных компонентов, снижает ее показатели. Так, переработка пылей совместно со свинцовыми концентратами приводит к снижению производительности агломашин, а циркуляция содержащегося в них мышьяка увеличивает потери свинца со шлаком, повышает выход шпейзы и потери с ней благородных металлов, приводит к повышенному настылеобразованию в плавильных агрегатах, вызывает значительные трудности при рафинировании свинца и, в конечном итоге, снижает его извлечение в металл. Циркуляция Pb, As, Bi в производстве меди снижает сортность черновой меди, затрудняет электролиз и получение кондиционного медного купороса.

Таким образом, возврат пылей в процесс приводит к нежелательным последствиям. В то же время высокое содержание в пылях мышьяка, хлора и фтора снижает извлечение из них цинка и кадмия, а в некоторых случаях делает практическим невозможным извлечение редких металлов. Поэтому технологические схемы переработки пылей должны обеспечивать не только извлечение ценных компонентов, но и вывод из процесса мышьяка, хлора и фтора.

Разнообразие и сложность процессов, связанных с выводом мышьяка, хлора и фтора и извлечением многих компонентов, вызывает необходимость создания на предприятиях специализированных цехов по переработке металлургических пылей и разработки соответствующей их составу технологии, обеспечивающей комплексное использование всех ценных компонентов пылей.

Переработка пылей свинцового производства. В пылях свинцового производства концентрируется значительное количество редких и рассеянных элементов. Степень концентрации их по отношению к руде видна из приведенных ниже данных.

	Cd	In	Se	Tl
Руда	1	1	1	1
Свинцовый концентрат	3-4	2	4-10	4-6
Пыль	150-200	20	100-150	100-150

В целом по свинцовому производству в этих пылях концентрируется до 70 % Tl, 55 % Se, 40-50 % Te, около 25 % In, а также значительная часть кадмия и других ценных

компонентов сырья. Наряду с этими элементами в свинцовых пылях концентрируются мышьяк, фтор и хлор. Содержание мышьяка в пылях превышает содержание индия в 500-1000 раз, талия в 40-50 раз, селена в 10-20 раз и кадмия в 2-5 раз. Такая концентрация мышьяка делает практически невозможным извлечение из свинцовых пылей цветных и редких металлов без предварительного его удаления.

В настоящее время свинцовые пыли перерабатывают различными путями. Наиболее распространенным способом являются многократная циркуляция пылей в свинцовом производстве и затем, по мере накопления в них компонентов, гидрометаллургическая их переработка. Одним из эффективных гидрометаллургических способов является сульфатизация пылей серной кислотой.

Способ сульфатизации, разработанный ВНИИцветметом заключается в предварительной грануляции пылей с серной кислотой на чашевом грануляторе с последующей термической обработкой гранул в печах кипящего слоя. Расход серной кислоты составляет 110 % от расчетного. Сульфатизацию проводят при температуре 350-400 ºС. Водное выщелачивание просульфатизированных гранул позволяет извлечь в раствор 95-97 % Zn; 93-95 % Cd и 74-93 % редких металлов. В операциях грануляции и сульфатизации из пылей отгоняется 80-85 % As; 70-75 % Se; 85 % Cl и 80-85 % F.

Применение воздуха, обогащенного кислородом, в печах КС позволяет увеличить степень отгонки селена с 75 до 90 %, что существенно облегчает его дальнейшее извлечение. Остаток от водного выщелачивания сульфатного продукта содержит около 65 % Pb, 0,5 % Zn и ~0,2 % Cd. Его возвращают в процесс агломерации свинцового производства.

Наряду с сульфатизацией пылей серной кислотой длительно применялся электротермический способ плавки свинцовых пылей с сульфатом натрия и коксом. В процессе электроплавки при 900-1000 ºС происходит восстановление сульфата натрия до сульфида, а также восстановление свинца из его соединений до металла и возгонка цинка и кадмия. Основные продукты электроплавки – металлический свинец, кадмиевые возгоны и натриевый штейно-шлаковый расплав (расплав тиосолей).

Плавку ведут в электропечи при нагрузке на электроды 6000-7000 А и при напряжении 88-100 В. Глубина ванны 1600 мм. Для обжига кадмиевых возгонов и снижения температуры газов с 700-800 ºС до 250±50 ºС в пылевую камеру подсасывают воздух. Металлический свинец направляют на рафинирование, кадмиевые возгоны отгружают цинковому заводу для гидрометаллургической переработки, а натриевый штейно-шлаковый расплав разлагают, измельчают сильной струей воды и выщелачивают, в результате чего получается цинковый концентрат и раствор, содержащий Se, Te и In.

Основные технико-экономические показатели промышленной переработки свинцовых пылей электротермическим методом: расход Na_2SO_4 – 0,25-0,40 т/т пыли; расход кокса – 0,08-0,13 т/т пыли; расход электроэнергии – 600 кВт·ч/т пыли; прямое извлечение, %: Pb в металл – 95-96, Cd в возгоны – 94,6-96,6, Zn в концентрат – 79-90,5; извлечение As, Na, Se, Te в расплав тиосолей – 80-92 %; состав кадмиевых возгонов, %: 12-20 Cd, 25-29 Pb, 27-37 Zn, 0,10-0,35 As; состав цинкового концентрата, %: 46-54 Zn, 21-23 S, 1,75-2,5 Na; выход продуктов плавки от массы пыли, %: чернового свинца – 52-57, штейно-шлакового расплава – 50-54, возгонов ~8; удельный проплав электропечи, т/(м²·сут) – 7,5-8.

Электроплавкой перерабатывают все пыли шахтной плавки свинцового производства, содержащие, %: 53-58 Pb; 30 Zn; 0,8-0,9 Cd; 0,17-0,20 Se; 0,15-0,50 As; 15-40 г/т Ag. Основные преимущества способа – высокое извлечение свинца непосредственно в металл (96 %), высокое извлечение кадмия в возгоны и затем в металл (соответственно 96 и 92,5 %), относительно высокое извлечение цинка в концентрат (до 90 %).

Переработка пылей медного производства. Наиболее тонкие фракции пылей медеплавильных заводов обогащены редкими и рассеянными элементами и другими летучими соединениями. Распределение редких и рассеянных элементов при

металлургической переработке медных концентратов характеризуется следующими данными, %:

	In	Tl	Se	Te	Cd
		Плавка сырых концентратов			
Черновая медь	5	7	55	30	-
Шлак	70	68	10	23	20
Пыль	25	25	35	47	80
		Плавка огарка			
Черновая медь	6	10	35	30	-
Шлак	62	55	10	10	20
Пыль	32	35	55	60	80

В связи с тем, что объем образующихся пылей невелик, концентрация в них редких рассеянных элементов выше в 4-10 раз, чем в исходном сырье. В основном тонкие конвертерные пыли медеплавильных заводов передаются на свинцовые заводы, где из указанных пылей извлекаются свинец, кадмий, висмут, селен, теллур, рений по разработанным технологическим схемам свинцового производства.

В большинстве случаев переработка этого сырья проводится гидрометаллургическим способом. Ряд методов связан с высоким расходом дорогостоящих реагентов, циркуляцией большого количества балластных оборотов (в виде сульфатных свинцовых кеков), низким извлечением редких рассеянных элементов. Более подробно вопросы переработки пылей медеплавильного производства, содержащих рассеянные редкие элементы (Re, Ge) рассмотрены в 14-й лекции.

Контрольные вопросы:

1. Перечислите основные ценные компоненты, содержащиеся в пылях свинцового, цинкового и медеплавильного производств.

2. Какие нежелательные компоненты могут содержаться в пылях свинцового, цинкового и медеплавильного производств?

3. Почему нежелателен возврат пылей в металлургический процесс?

4. Раскройте понятия «грубые пыли», «тонкие пыли».

5. Какие способы переработки пылей вам известны?