

Современные способы переработки пылей медеплавильных предприятий

© Сергеева Юлия Федоровна,^{*,†} Мамяченков Сергей Владимирович,
Сергеев Василий Анатольевич и Галлямова Надежда Рузильевна

Кафедра металлургии тяжелых цветных металлов. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Ул. Мира, 19. г. Екатеринбург, 620002. Россия.
Тел./факс: (343) 375-95-71. E-mail: mtcu.ustu@mail.ru

^{*}Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: вторичное сырье, промпродукты, техногенные отходы, переработка пылей, пирометаллургия, гидрометаллургия, комплекссообразователь.

Аннотация

Производство металлов из вторичного сырья играет важную роль в общем балансе их производства и потребления в нашей стране. На территории России не осталось предприятий по первичному производству металлов. В настоящее время разработан ряд схем и технологий переработки свинецсодержащих промпродуктов, однако они не нашли промышленного применения на металлургических предприятиях. На территориях медеплавильных и цинковых заводов происходит накопление отходов. Они относятся к I классу опасности и предприятия вынуждены платить за хранение этих отходов. Все более актуальным становится вопрос о создании экологически безопасной, технологически эффективной и экономически выгодной схемы по переработке свинецсодержащих промпродуктов и отходов.

Технологические и экологические недостатки пирометаллургической схемы извлечения металлов из отходов и промпродуктов определяют необходимость изыскания более совершенных путей для их комплексной переработки. Зарубежные предприятия проводят активный поиск альтернативных технологий.

На сегодняшний день существуют различные способы переработки техногенных образований. Пирометаллургические способы, такие как: плавка в шахтных, отражательных, вращающихся и электропечах характеризуются высокой удельной производительностью и сравнительно низкой стоимостью применяемых реагентов, но недостатками их является невысокое качество получаемых продуктов, необходимость очистки и обезвреживания газов и низкое извлечение ценных компонентов. Получаемые продукты в большинстве случаев требуют дополнительной (чаще гидрометаллургической) доработки.

Гидрометаллургические способы, такие как: кислотное, солевое и щелочное выщелачивание требуют для своей реализации применения кислотоупорного оборудования. При использовании щелочей возникают трудности с регенерацией растворителей и их утилизацией. Использование органических растворителей позволяет достичь высокую селективность извлечения металлов в раствор, они характеризуются большой емкостью по цветным металлам, а также возможностью их регенерации и не требуют специальных конструкционных материалов.

Переработка пылей с применением комплекссообразователя обеспечивает селективность извлечения металлов, возможность электрохимической регенерации растворителя.

Содержание

- | | |
|---|--|
| 1. Состав пылей | 9. Кислотное и солевое выщелачивание |
| 2. Пирометаллургические способы переработки пылей | 10. Щелочное выщелачивание |
| 3. Реакционная плавка в электропечи | 11. Нейтральное выщелачивание |
| 4. Восстановительная плавка в шахтной печи | 12. Карбонатные способы переработки |
| 5. Переработка во вращающейся печи | 13. Бактериальное выщелачивание |
| 6. Принцип пламенного реактора | 14. Выщелачивание в органических растворителях |
| 7. Переработка в печи кипящего слоя | 15. Выбор направления исследований |
| 8. Гидрометаллургические способы переработки | |

1. Состав пылей

Цветные металлы и сплавы из вторичного сырья играют важную роль в общем балансе производства и потребления цветных металлов в нашей стране: их доля по отношению к общему объему производства составляет около 25%.

Сложившаяся экономическая ситуация вынуждает медеплавильные предприятия отказываться от переработки техногенных отходов (шлаков, пылей, кеков и тому подобные). Свинец- и цинксодержащие твердые отходы в значительных количествах скапливаются на территории заводов, в так называемых “временных” отвалах.

Попытки реализовать свинецсодержащие промпродукты наталкиваются на трудности, связанные с занижением цен со стороны свинцовых предприятий-монополистов, проблемами подготовки и транспортировки промпродуктов, экологическими и другими ограничениями [1].

Основными техногенными отходами медеплавильных предприятий являются цинк- и свинецсодержащие пыли плавильных агрегатов и кеки, полученные при сернокислотном выщелачивании цинковых пылей.

Достаточно полную схему переработки пылей имел Кировградский медеплавильный комбинат (КМК), где получали из конвертерных пылей гранулированный цинковый купорос. На КМК на тонну сульфата цинка получали около 400 кг свинцово-оловянного кека (влажность 20-25%), реализация которого затруднена.

Состав свинецсодержащих пылей уральских медеплавильных предприятий приведен в таблице, он зависит от состава перерабатываемого сырья, конструкции плавильного агрегата, а также от особенностей технологии конкретного предприятия [2].

Таблица. Химический состав пылей уральских медеплавильных предприятий, %

Предприятие, плавильный агрегат	Элемент				
	Cu	Zn	Pb	Fe	As
Карабашский медеплавильный завод, <i>Ausmelt</i>					
тонкая пыль	1.22	28.45	4.88	2.42	-
Среднеуральский медеплавильный завод					
печь Ванюкова:					
грубая пыль	10.0	4.0	0.8	21.0	0.8
тонкая пыль	5.5	12.0	4.5	12.0	4.5
Конвертер:	1.7	31.7	25.5	0.3	2.2
Цех ППМ ОАО «Уралэлектромедь»					
Шахтная печь:					
грубая пыль	12.5	25.7	3.8	9.7	0.1
тонкая пыль	0.4	43.3	4.8	1.2	0.1
Конвертер					
грубая пыль	31.4	15.7	7.4	7.8	0.1
тонкая пыль	1.8	38.5	14.2	0.2	0.2
Красноуральский медеплавильный комбинат					
Обжиговая печь:	12.2	3.8	1.7	21.3	4.3
Отражательная печь:					
грубая пыль	9.9	8.9	3.0	22.9	-
тонкая пыль	3.8	21.6	4.1	-	1.4

Основная часть пылей, образующихся на предприятиях цветной металлургии, представлена соединениями свинца и цинка; они содержат также кадмий, индий, селен, теллур и другие редкие металлы [3, 4].

В пылях металлургических агрегатов с большим объемом отходящих газов (шахтная печь, конвертер, печь Ванюкова и другие) наблюдается высокая (до нескольких процентов) концентрация нелетучих металлов (меди, никеля, железа и другие), которые представлены в основном частицами перерабатываемой шихты или получаемых продуктов (штейн, шлак).

2. Пирометаллургические способы переработки пылей

Для производства металлов из первичного и вторичного сырья на медеплавильных предприятиях в промышленном масштабе используют несколько пирометаллургических агрегатов:

- шахтные печи;
- стационарные и вращающиеся отражательные печи;
- печи Ванюкова
- печи *Ausmelt*;
- электротермические печи и другие.

3. Реакционная плавка в электропечи

Одним из наиболее распространенных является способ плавки пылей в электропечи с сульфатом натрия и содой в восстановительной атмосфере [2].

Основными продуктами плавки является металлический свинец, кадмиевые возгоны и натриевый шлак, аккумулирующий цинк, мышьяк, селен и другие рассеянные элементы.

Для плавки используют трехфазную электропечь мощностью 2300 кВт·А с площадью пода 5 м².

Средний состав поступающих в переработку пылей, %: Pb 52-60; Zn 11-19; Cd 0.8-1.5; S 5-6; Sb и As 0.1-1.5. Расходы соды и восстановителя составляют соответственно 20-25 и 8-12%. Отходящие газы (826-1026 °С) после камеры дожигания поступают на очистку в рукавные фильтры.

Плавку гранулированных пылей медеплавильных заводов ведут также в электропечах в восстановительной атмосфере при температуре 800-1000 °С [5]. Шихта содержит, %: Na₂CO₃ – 1-5, коксика – 4-8, обезмеженного шлака – 10-25. Шлак электроплавки, содержащий 25% Zn, перерабатывают выщелачиванием. При переработке смеси пылей обезмеживания (Pb – 60%; Zn – 15%) и пылей конвертирования (Pb – 80%, Zn – 4%) получен черновой свинец, содержащий менее 5% примесей и шлак (Pb – 5%), в который переходит около 97% Zn, находящегося в исходных пылях.

Эффективность электротермии может быть повышена в основном за счет качественной шихтоподготовки [6].

Известен способ переработки пылей медеплавильного производства [7], который включает восстановительную плавку предварительно гранулированной пыли (Na₂CO₃ = 10-20%, шлака свинцовой или медной плавки – 20-40% и восстановителя – 5-10%). Газы подвергают мокрому пылеулавливанию при температуре 300-475 °С, что позволяет сконцентрировать рений в тонких шлаках.

Тонкие пыли конвертерного передела медеплавильных заводов Урала наряду с ценными компонентами содержат значительные количества мышьяка [8].

Предложен комбинированный способ переработки этих пылей, включающий восстановительную плавку пылей и сульфатных свинцовых кеков с сульфатом натрия, содой и коксом, а затем водное выщелачивание мышьяка из штейно-шлакового расплава.

Сульфидно-щелочные растворы водного выщелачивания используют как реагент для осаждения мышьяка из кислых промывных растворов сернокислотного цеха. При объединении растворов 98-99% As осаждается в виде трисульфида.

Данная схема позволяет: значительно повысить комплексность использования сырья вследствие повышения извлечения свинца, висмута и благородных металлов в черновой свинец; совместно перерабатывать конверторные пыли и сульфатные промпродукты (кеки, шламы); вывести мышьяк из технологического процесса медеплавильных заводов в виде малотоксичного соединения – трисульфида мышьяка.

Недостатками процесса является: большой расход дорогой и дефицитной кальцинированной соды; большое количество шлако-штейнового расплава, подлежащего гидрометаллургической переработке.

Описан способ переработки пылей отражательных печей состава [9], %: 8.23 Cu; 7.83 Pb; 1.52 Zn; 0.04 Cd; 0.0014 Re; 4.16 Fe; 34.60 SiO₂; 19.16 Al₂O₃; 4.62 CaO; 0.48 MgO; 3.60 S. Для предотвращения механического уноса пыль перед электроплавкой гранулировали. После полного расплавления на поверхность ванны засыпали смесь извести и коксика. Электроды на период восстановления поднимали, и печь работала на дуговом режиме.

Установлено, что оптимальным количеством восстановительной шихты является 4% коксика и 20% извести от массы пыли, так как дальнейшее увеличение количества подавае-

мого коксика незначительно повышает извлечение металлов, но заметно увеличивает длительность плавки и расход электроэнергии. Извлечение меди в металлизированный штейн составило 95%, свинца в штейн и возгоны 94.5%, цинка и кадия в возгоны 88 и 86.5 соответственно. Концентрация свинца и цинка в возгонах увеличилась в 6.5 и 9 раз. Выход возгонов составил 8%, а содержание меди в них снизилось до 1%, что значительно улучшило показатели дальнейшей гидрометаллургической переработки.

К достоинствам этого вида плавки относят:

- сравнительно высокое извлечение ценного компонента и других металлов-спутников;
- возможность осуществлять процесс обжига и плавки в одном аппарате;
- значительно меньший расход кокса.

Недостатком процесса является:

- возможность переработки только богатого сырья с минимальным содержанием цинка, меди и пустой породы.

4. Восстановительная плавка в шахтной печи

На заводе «Мицуи Киндзику», Япония, цинковые пыли брикетируют с восстановителем и плавят в шахтной печи, получая в отстойнике шлак и штейн, а в конденсаторе – черновой оксид цинка (Zn – 50%, Pb – 20%) [10]. Последний смешивают с цинковым шлаком, окатывают и загружают в трубчатую печь, огарок из которой (Zn – до 65%) восстанавливают в вертикальной реторте, получая черновой цинк и раймовку, возвращаемую на шахтную плавку.

В Польше предложен способ [11] переработки свинецсодержащих пылей шахтных медеплавильных печей и конвертеров.

Плавку брикетированной шихты проводят в шахтной печи с добавкой мелкого железного лома (3-12% от массы пыли), извести (2-6%) и конвертерного шлака (10-12%). При этом получают черновой свинец (Pb 92-94%), штейн (Cu 10-12%, Pb 10-25%, S₂ 8-30%) и шлак (Pb < 5%, Cu = 1%).

В пылях концентрируются рений и другие редкие элементы. Разделение жидких фаз проводят в отстойнике, причем для снижения концентрации серы в черновой свинец вводят железный лом.

Авторы работы [12] отмечают, что процесс прокали пылей позволяет, кроме отгонки хлора и фтора, увеличить содержание растворимых соединений цинка и кадмия в продукте обжига и повысить их извлечение в ходе дальнейшей гидрометаллургической переработки. По данным института "ВНИИцветмет" [13], при восстановительной плавке прокаленных пылей извлечение свинца в черновой металл составляет 9, а цинка в парогазовую фазу – 85%.

К достоинствам восстановительной плавки можно отнести:

- универсальность процесса (возможность перерабатывать и богатое и бедное сырье);
- сравнительно высокое прямое извлечение компонента в металлическом виде (около 93 %);
- высокую комплексность использования сырья;
- высокую производительность оборудования непрерывного действия.

Недостатком процесса являются:

- сравнительно большой расход дорогостоящего дефицитного кокса;
- высокая запыленность газов, требующая сложную систему пылеулавливания.

5. Переработка во вращающейся печи

С целью удаления [14] щелочных металлов и хлоридов пыли выщелачивают водой в отношении 1:1,5 при 353 К и pH = 7-11.5, смешивают с углеродистым восстановителем 1:0.6-1:1.5, брикетируют и обжигают во вращающейся печи при температуре > 1200 °С. При этом Zn и Pb возгоняются и улавливаются в виде оксидов.

Возгоны содержат: без отмывки/с отмывкой, %: Zn – 55.0/69.1; Pb – 5.0/6.4; Na – 4.2/1.3; K – 4.5/0.4; Cl – 16.4/2.6.

Предложен способ [15] извлечения из пыли Zn, Pb и Cd с их отделением Fe, Si, Ca, Mg и Al. Пыль смешивают с углеродистым материалом (10-30% от массы пыли) и нагревают во вращающейся печи с внешним обогревом. При этом Zn, Pb и Cd переходят в газовую фазу. Загрязнение возгонов железом не превышает 1%.

Представляет интерес технология переработки свинецсодержащих пылей на заводе фирмы Preussag AG Metal (Германия) [16], производящем цинк по способу Нью-Джерси. Переработке подлежат: пыль обжига сульфидных цинковых концентратов, %: 45-50 Pb; 10-12 Zn; 2.5-3.2 Cd; 9-10 S; 250-350 г/т Ag; и пыль вельц процесса, %: 53-55 Pb; 13-15 Zn; 0.3-0.5 Cd; 5-6 S; 0.5-1 Cl; 80-120 г/т Ag.

Эти пыли перерабатывают во вращающихся печах с добавлением баритового концентрата или соды. В обоих случаях получают черновой свинец, аккумулирующий серебро, и пыль, в которую переходит большая часть цинка и кадмия. Эту пыль также перерабатывают во вращающейся печи с получением клинкера и пыли, в которую переходит свинец и кадмий.

Свинец- и кадмийсодержащую пыль перерабатывают во вращающейся печи с получением чернового свинца и пыли, содержащей до 50% кадмия. Эту пыль выщелачивают серной кислотой и цементируют кадмий из сульфатного раствора цинковым порошком.

Вакуумным рафинированием получают цинк чистотой 99.995%. Побочным продуктом этого процесса является сульфат цинка. Извлечение свинца в черновой свинец составляет 96%, серебра в черновой свинец – 92%, цинка в клинкер – 62%, в баритовый шлак – 30%, в сульфат цинка – 1%. Извлечение кадмия около 90%.

В Германии [17] реализован способ переработки сульфатных кеков, шламов и пылей, содержащих свинец, восстановительной плавкой во вращающейся печи.

Материал смешивают с известью (5-30%) и коксом (5-20%) и загружают во вращающуюся печь при 1000-1200 °С, что позволяет непрерывно выпускать образующийся черновой свинец, (0.25% Sb; 0.14% As; 0.047% Bi; 0.011% Cu).

Для переработки свинцовых конвертерных пылей медеплавильного производства состава [18], %: 60.5 Pb, 1.6 Cu, 3.35 As, 1.12 Zn, 1.77 Sb, 8.1 S, 121г/т Ag, 87.5 г/т In готовят шихту, содержащую гидроксид натрия и восстановитель (коквик).

При плавке в короткобарабанной печи сквозное извлечение свинца в черновой металл (95.5 Pb) составило 97-99%. Щелочной шлак после обработки водой содержал до 340 г/т In. Способ характеризуется высоким извлечением индия (выше 95%) и низким расходом реагентов, однако проблематична утилизация щелочных растворов.

В промышленных условиях испытан метод переработки свинцовой хлоридной пыли состава, %: 58-65 Pb, 12-22 Cl, 0.6-1.3 Sb, 0.65-1.3 Sn и 4-8 S путем содово-восстановительной плавки в короткобарабанной печи [19]. Свинец в пыли представлен на 65-70% хлоридами, 25-30% сульфатами, 5-7% оксидами и сульфидами.

Плавка обеспечивает практически полное извлечение в металл свинца, сурьмы и олова при оптимальных параметрах процесса (шихта: 32% соды, 8-10% коксовой мелочи от массы хлоридной пыли; температура процесса 1100-1150 °С; минимальная длительность плавки 30-40 мин.).

При этом происходит практически полный вывод хлора из производства в твердый солевой шлак, из которого при водном выщелачивании извлекают товарный хлорид натрия. Установлено, что извлечение свинца из пыли в черновой металл составляет в среднем 89.4%, а в солевой шлак переходит 95-96% хлора. Средний выход чернового свинца из пыли составляет 60%.

Способ осуществляется путем фильтрации пульпы цинкового кека на пресс-фильтрах, смешения отфильтрованного кека с влажностью 19-23% с коксовой мелочью, флюсующими добавками, оборотными пылями или другими пылевидными цинксодержащими продуктами, пригодными для переработки вельцеванием в устройстве, обеспечивающем пересыпание материалов, и последующего вельцевания полученной шихты.

Использование способа позволит увеличить производительность вельц-печи за счет сокращения выхода оборотной пыли и улучшить качество вельц-оксида за счет обогащения ее по цинку и свинцу и снижения содержания невозгоняемых компонентов [20].

Недостатками вращающихся печей являются:

- большой пылевынос, который значительно усложняет аппаратурную схему и снижает экологичность процесса;
- большое количество переделов и продуктов, требующих дальнейшей их переработки, и связанные с этим потери металла;
- высокий расход электроэнергии;
- трудности комплексной механизации и автоматизации процесса;
- применение сложных и дорогих пылеулавливающих устройств.

6. Принцип пламенного реактора

Рассмотрена возможность переработки пылей [21], содержащих 22.6-36.0% Zn; 18.4-25.2% Fe; 0.012-0.500% F; 1.35-5.0% Cl и 0.8% Pb при использовании так называемого пламенного реактора (ПР). В ПР происходит селективное удаление из шихты Pb, F и Cl при минимальной возгонке цинка (3-8%). Основное количество цинка вместе с Fe переходит в шлак, в котором скапливаются и другие возможные примеси (V, Cr, Ni, Mo).

Жидкий шлак перерабатывали в тигельной индукционной печи на железной ванне, обогащенной углеродом. В этих условиях происходило восстановление оксидов цинка и его испарение. Извлечение цинка достигало 84%, а Fe – 66%. Полученный при испарении металл содержал 97-98% Zn с небольшими вкраплениями (1-10 мкм) оксидов цинка.

Одним из главных преимуществ предложенного двухстадийного процесса является низкое количество отходов (менее 10%). Отмечены его экологические и экономические преимущества.

Для переработки пылей с повышенным содержанием олова используют установки плазменного нагрева, которые обеспечивают высокие температуры, качество получаемого металла и низкие эксплуатационные затраты. При восстановлении пылей, содержащих 60-72% Sn, в вертикальном плазматроне с графитовым реактором [22] извлекают до 94.5% олова в форме металла чистотой 99.7% Sn.

Процесс предлагается вести в факельном реакторе [23], в котором природный газ интенсивно смешивают с воздухом, обогащенном кислородом с температурой факела выше 2000 °С. Пыль вдувают в горячие газы печи ниже вертикально расположенной горелки. Тугоплавкие соединения плавятся в факеле и образуют расплавленный шлак в виде взвеси частиц в факеле.

Расплавленный шлак поступает с обжиговыми газами в нижнюю часть реактора и далее в сепаратор газа и расплава. Шлак сливают, охлаждают, дробят, сортируют и направляют на сталеплавильные заводы.

Цинк в отходящих газах повторно окисляют, охлаждают и улавливают в виде черного оксида цинка.

К достоинствам пламенных печей стоит отнести:

- возможность переработки шихты любой крупности и влажности;
- относительно небольшой пылеунос;

Однако пламенные печи обладают существенными недостатками: печные газы в них непосредственно соприкасаются с поверхностью металла, вследствие чего металл интенсивно окисляется и насыщается газами; большой удельный расход топлива.

7. Переработка в печи кипящего слоя

Исследователями [24] предложен способ переработки цинксодержащих пылей обжигом совместно с цинковым концентратом или другими серосодержащими материалами (5-15% от массы пылей) при температуре 500-600 К. Для уменьшения содержания хлора и фтора в огарке в дутье вводят водяной пар (20-100 кг/т шихты).

Преимущества обжига в кипящем слое (КС) вытекают из следующих его особенностей:

- высокая производительность;
- благодаря хорошему контакту частиц с газом химические реакции в КС протекают быстро;
- подвижность слоя позволяет легко осуществить непрерывную выгрузку, “вытекание” материала из печи через разгрузочную трубу;
- КС обладает высокими теплопроводностью и коэффициентами теплопередачи. Это позволяет поддерживать во всей массе слоя заданную температуру. Избыточное тепло из слоя легко отводится с помощью холодильников;
- высокое качество получаемого огарка;
- автогенность процесса обжига с высокой степенью утилизации технологического тепла;
- простота обслуживания и большая длительность кампании печей КС.

Недостатком является:

- избыток тепла, образующийся из кипящего слоя, который необходимо отводить во избежание быстрого повышения температуры слоя и спекания материала;

➤ в процессе работы печи встречается явление "помпажирования", при котором периодически через 1-2 секунды происходит колебание давления воздуха в воздушной коробке. Тяговой режим под сводом печи соответственно изменяется, что сопровождается периодическими выхлопами газа в помещении цеха и подсосами воздуха в печь. В это время просыпается огарок в воздушную коробку и за счет воздушных толчков происходит большой пылеунос.

8. Гидрометаллургические способы переработки

Существуют различные гидрометаллургические способы переработки пылей. Как правило, головной операцией при их переработке гидрометаллургическими методами является выщелачивание. Выщелачивание проводят в растворах кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), щелочей ($NaOH$, NH_4OH) или подкисленных солей ($FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$).

9. Кислотное и солевое выщелачивание

Предложен способ [25] извлечения Zn, Pb, Cu, Cd и Sn из пылей, в которых они находятся в виде металла или оксида. На первой стадии проводят выщелачивание H_2SO_4 или NH_4HSO_4 . Фильтрат нейтрализуют добавкой ZnO и ступенчато проводят последовательную цементацию Cu, Sn и Cd. Из оставшегося раствора выкристаллизовывают сульфат Zn.

Описан гидрометаллургический процесс селективного выщелачивания Zn растворами H_2SO_4 из пылей рукавных фильтров (ПРФ), образующихся в производстве феррохрома [26]. Характерный состав ПРФ следующий, %: SiO_2 – 45.21; Fe – 2.33; Al – 5.62; Na – 5.94; K – 3.06; Cr – 3.18; S – 3.4; Zn – 7.55; Pb – 0.123; Ga – 0.035.

Оптимальный режим выщелачивания ПРФ: концентрация H_2SO_4 – 336 г/дм³, отношение фаз Ж/Т – 0.56, температура 371 К, продолжительность 20 мин. Извлечение металлов в раствор в данных условиях составляет, %: Zn – 71.2; Al – 1.8; Fe – 0.1. Отмечено, что двухстадийное выщелачивание ПРФ незначительно влияет на показатели передела. Получаемый раствор содержит, мг/дм³: Zn – 9628; Al – 147; Fe < 100 и Ga – 5.5. Его рекомендуется направлять на жидкостную экстракцию с последующим электролитическим осаждением катодного Zn из обогащенного реэкстракта.

Разработана технологическая схема [27], которая позволяет снизить содержание свинца в кеках системы пылегазоулавливания плавильных печей и концентратов пылей электрофильтров ОАО «Красцветмет» с 7-19 до 2-4%.

Добавление никелевого порошка при выщелачивании позволяет металлизировать не менее 75% хлорида серебра и тем самым сократить поступление на плавку хлора. При поддержании окислительно-восстановительного потенциала пульпы в пределах (230-270) мВ концентрация платиновых металлов в растворах составляет 1-5 мг/дм³, серебра – 10-60 мг/дм³.

Изучена возможность использования пылей отражательной плавки и сернокислотное выщелачивание медного концентрата для перевода меди в раствор и кристаллизации медного купороса. В качестве реагента выщелачивания предложено использовать газоходные пульпы медного производства после их предварительной очистки от селена методом цементации. Для эффективного выделения основного количества меди из фильтрата выщелачивания изучено влияние условий процесса кристаллизации на выход и качество медного купороса.

Было получено несколько опытных партий соли, содержание основных элементов в которой составило, % масс.: 19.1-24 Cu; 0.15-0.46 Ni; 0.4-1.03 Fe; 2.3-7 H_2SO_4 . Повышение степени упаривания до плотности 1.4-1.5 г/см³ сопровождалось не только увеличением выхода купороса, но и ростом содержания в нем никеля и железа.

В связи с этим в дальнейшем фильтрат упаривали не более чем в 1.75-2 раза до плотности раствора 1.36-1.38 г/см³, что обеспечивало оптимальное соотношение между выходом купороса (0.20-0.25 кг/дм³ раствора) и его качеством [28].

Для переработки окисленных свинецсодержащих материалов (пылей, концентратов после предварительного обжига) предложена и проведена в лабораторном масштабе гидрометаллургическая схема [29], основанная на выщелачивании ацетатсодержащими растворами, обладающими высокой растворимостью соединений свинца, и последующем выделении свинца в товарные продукты известными способами – электролизом или карбонизацией.

Исследования проводили на свинцовых пылях, содержащих, %: 48-56 Pb, 4.0-6.2 Zn, 0.73-1.4 Cu, 0.87 S, 10.5 S, 1.74-4.85 As, 1.0 SiO_2 . В качестве реагента рекомендованы ацетат-

содержащие растворы с концентрацией, г/дм³: ацетата натрия 200-250; уксусной кислоты 10-30; иона кальция 8-10. Использование таких растворов позволяет переводить в раствор не только металлический свинец и его оксиды, но и сульфат.

Одновременно со свинцом в раствор переходит значительная часть цинка и кадмия. Все операции в предлагаемой схеме осуществляются без подогрева, так как эксперименты показали, что изменение температуры выщелачивания в интервале 20-60 °С не влияло на степень перехода свинца в раствор. Предварительная обработка водой позволяет выделить значительную часть цветных металлов.

Метод [30] включает обработку свинцовых кеков и пылей 4Н азотной кислотой с получением раствора, из которого добавлением щавелевой кислоты и аммиака до pH 11-12 осаждают оксалат свинца. Восстановление полученного термообработанного оксалата свинца осуществляют водородом при 500-600 °С. Обеспечивается выделение свинца в виде чистого металла с минимальными потерями.

Для переработки [31] пыли медного производства, %: 27 Cu, 11 Fe, 7.5 S, 13 As, 5.8 Zn, 1.5 Pb готовят пробы, которые выщелачивают водой в течение 1 часа при комнатной температуре, скорости перемешивания 700 об/мин. и отношении Ж:Т 1:5 для определения реакционной способности пыли.

Остаток выщелачивания перерабатывают в различных кислых системах: азотной, серной и хлористоводородной кислота (0.1 М). В воде растворилось 54% пыли. Медь растворяется в виде сульфата меди. Переработка остатков после выщелачивания в различных средах увеличивает извлечение меди и мышьяка, незначительно увеличивается извлечение цинка, в то время как почти все железо остается в остатке.

Для извлечения свинца из окисленных продуктов предложено [32] выщелачивание растворами соляной кислоты с добавками фтор-титановой кислоты и ионов фтора (г/дм³: Ti 85.6; Fe(II) 55.8; кислотность 1.75 Н). Режим выщелачивания: температура 70 °С, продолжительность 3 часа, Т:Ж≈1:20. Получаемый раствор содержит, г/дм³: Pb 82; Fe(II) 30.2; Fe(III) 5.8, кислотность 1.3 Н. На заключительном этапе из этого раствора осаждают катодный свинец в электролизере с диафрагмой при плотности тока 250 А/см² (выход по току 46.7%). При этом в анодной камере происходит восстановление ионов железа(III) до ионов железа(II) с регенерацией раствора выщелачивания, направляемого в оборот.

Тонкие конвертерные пыли медеплавильного производства, в частности пыли электрофильтров конверторного передела уральских заводов, помимо цветных и редких металлов, содержат значительные количества мышьяка (до 2.5%) и повышенные – сурьмы (до 0.5%) [33].

В работе исследовали поведение цинка, кадмия, таллия и элементов-примесей, а также степени отстаивания и скорости фильтрации пульпы при выщелачивании тонких конвертерных пылей при различных значениях pH среды прямым и обратным методами.

Опыты проводили на примере конвертерных пылей Среднеуральского медеплавильного завода и Красноуральского медеплавильного комбината. Более половины свинца, цинка и кадмия в пылях находится в виде сульфатных соединений (57-74 Zn; 50-60 Cd). Сравнительно невысокое содержание в пылях труднорастворимых (сульфидных, ферритных) соединений (1.8-7.5 Zn; 4.8-8 Cd) определяет возможность удовлетворительного извлечения цинка и кадмия в раствор без растворения арсенатов в режиме низкокислотного выщелачивания.

Перед выщелачиванием гранулированные пыли измельчали до крупности -0.2 мм и пульпировали нейтральным обратным раствором до отношения Ж:Т = (2-3):1. В опытах по обратному выщелачиванию раствор серной кислоты (135-153 г/дм³) подавали в приготовленную пульпу и поддерживали на протяжении всего опыта заданные pH (2.0-4.5) и температуры (60-90 °С).

При прямом выщелачивании приготовленной пульпы водный раствор серной кислоты подавали до значения pH – 1.5 с последующей нейтрализацией кислоты исходной пылью и перемешиванием пульпы в течение 2 ч при значениях pH среды 2.0-4.5.

Отношение Ж:Т пульпы выдерживали из условия получения растворов с содержанием 105-115 г/дм³ Zn. Извлечение цинка и кадмия в раствор при прямом выщелачивании гранулированной пыли при pH = 3.0 на 5-15% ниже, чем при обратном. Это вызвано переходом мышьяка в раствор вследствие растворения арсенатов цинка и протекания реакции обменного

разложения арсената свинца с серной кислотой на стадии кислого выщелачивания пыли, а также осаждением гидратированных арсенатов цинка, меди и кадмия на стадии нейтрализации пульпы. Данная технология позволит значительно повысить комплексность использования сырья, повысит извлечение цинка и кадмия на 12-18% в товарные металлы, селективно извлечь редкие металлы в товарные продукты, снизить затраты на переработку пылей.

Японские ученые [34] предложили способ переработки пылей, образующихся при сжигании бытового мусора. Для обработки этих пылей используют кислоты такие как серная, хлористоводородная и уксусная. Было выявлено, что при выщелачивании серной кислотой наиболее эффективно растворяется цинк, а выщелачивание хлористоводородной и уксусной кислотами лучше всего растворяют свинец и цинк.

Но вместе со свинцом и цинком кислота растворяет некоторые металлы-примеси. Поэтому осуществляют щелочное выщелачивание с использованием гидроксида натрия. Было выявлено, что недостатком щелочного выщелачивания является низкое растворение цинка. Для того чтобы увеличить растворимость цинка остаток промывают 2-5% соляной кислотой. Общее извлечение металлов в данном режиме составляет: 98% Pb и 68.6% Zn.

Проведены исследования [35] по выщелачиванию пылей электрофильтров 40% раствором CaCl_2 . Пульпу нейтрализуют известковым молоком до $\text{pH} = 4.5$ для осаждения медно-никелевого кека.

Из фильтрата при $\text{pH} = 8.2-8.8$ осаждают свинцово-цинковый кек (19-40% Pb, 4-20% Zn). Сквозное извлечение свинца и цинка составило 85 и 72% соответственно.

Эта технология испытана в опытно-промышленном масштабе [36] с партией конвертерных пылей, содержащих, %: Pb = 1.7-3.6, Zn = 1.2-1.6, Ni = 6.4-7.3, Cu = 5.8-6.3. При выщелачивании 25%-м раствором CaCl_2 получен свинцовый концентрат, содержащий, %: Pb – 35, Zn – 1.8, Ni – 0.32, Cu – 1.2. После водной промывки содержание свинца в кеке возросло до 68%.

По способу, описанному в работе [37], пыли (60% Zn) выщелачивают в автоклаве раствором NH_4Cl (5-80%) при температуре 350-420 K и давлении 0.1-1.8 МПа. Из раствора цинк выделяют фосфорнокислым аммонием, что обеспечивает количественную регенерацию NH_4Cl . Полученный цинк содержит менее 10^{-2} % примесей.

Сульфатные гидрометаллургические схемы изучены достаточно хорошо, что связано с дешевизной и доступностью серной кислоты. Кроме того, более низкая растворимость сульфата свинца по сравнению с сульфатами других цветных металлов обеспечивает большую селективность гидрометаллургических схем на основе этого соединения.

Однако такие схемы обладают существенными недостатками:

- возникают проблемы, связанные с необходимостью утилизации сульфат-ионов.
- регенерирование растворов сопровождается значительными (до 20% на каждом обороте) потерями дорогостоящих реагентов.

В целом при использовании хлоридных гидрометаллургических схем переработки пылей получены удовлетворительные результаты, а возможность достижения высокой степени извлечения металлов открывает перспективы для их применения.

Однако практически во всех способах на той или иной стадии происходит выделение газообразного хлора – чрезвычайно агрессивного и высокотоксичного вещества, особенно во влажной атмосфере и при повышенной температуре. Это обуславливает небезопасность процессов с точки зрения экологии и приводит к необходимости создания специальной герметичной аппаратуры и более совершенных методов защиты обслуживающего персонала.

10. Щелочное выщелачивание

Мировое производство Zn составляет ~ 8.1 млн. тонн/год, при этом до 1.4 млн. тонн Zn концентрируется в пылях электропечей (ПЭП), образующихся в сталелитейной промышленности [38]. Типичный химический состав ПЭП следующий, %: Zn – 18.54; Fe – 45.0; Al – 0.11; Ca – 7.0; Cu – 0.16; K – 1.41; Mg – 0.42; Mn – 0.39; Na – 0.3; Pb – 2.23; Si – 0.42; Cl – 0.66; O_2 – 23.36.

Пирометаллургические методы в данном случае малоэффективны из-за низкого извлечения Zn и высоких энергозатрат.

Более приемлемы гидрометаллургические способы, основанные на селективном выщелачивании Zn растворами NaOH (до 240 г/дм³), позволяющие получать достаточно чистые растворы, из которых Zn может быть выделен методами электролиза или осаждением в виде ZnCO₃. Для достижения максимального извлечения Zn в раствор NaOH (до ~100%) рекомендуется предварительно восстанавливать ПЭП смесью N₂+H₂ (~50% H₂). Режим восстановления: температура 823 К, продолжительность 20-30 мин.

Для переработки пылей шахтной плавки предложено [39, 40] автоклавное выщелачивание раствором 30-60 г/дм³ NaOH и 60-100 г/дм³ Ca(OH)₂ при Т:Ж = 1:5 и температуре 400 К с добавкой 6% битума от массы пыли. Давление кислорода в автоклаве составляет 1.0 МПа, а общее – 1.2-1.5 МПа в растворе 100 г/дм³ NaOH. Выщелачивание заканчивают через 2 ч при повышении температуры до 440 К. Состав пыли, %: Sn – 1.5; Zn – 17.5; Pb – 14.0; Cu – 1.4; As – 1.3; г/т: Se – 790; Ge – 68; Cd – 320; Mo – 670; Ag – 290; Re – 490. В раствор переходят 88% Re и 65% Mo, в остаток – 93% Se, 98% Sn и количественно свинец, цинк, серебро, кадмий и мышьяк.

Предложена технология [41] гидрометаллургического извлечения свинца из кеков и пылей, основанная на избирательном выщелачивании оксидной и сульфатной форм свинца в щелочных растворах и извлечении свинца электролизом.

Катодную свинцовую губку плавят под слоем щелочи с получением марочного свинца; известково-гипсовый кек, получаемый при регенерации раствора известью, используют в качестве строительного материала. Кек от выщелачивания подшихтовывают к питанию обжиговых вальцов-печей цинкового производства.

Известна схема переработки пылей [42], получаемых при плавке вторичных медных сплавов, %: Zn – 48, Pb – 5.5, Cu – 4.5, Sn – 1.0-0.5, и пылей, получаемых при производстве латуны, %: Zn – 71, Pb – 3.5, Cu – 14, Fe – 0.5.

Пыли выщелачивают щелочью (7-10 М) при температуре 370 К и Т:Ж = 1:10. Для подавления растворения меди в раствор одновременно с пылью вводят 1-4% цинкового порошка с удельной поверхностью > 1 м²/г. Из раствора цементацией извлекают свинец, а электролизом цинк. Остаток от выщелачивания возвращают в медеплавильное производство.

Пономарева с сотрудниками [43] применили метод щелочной обработки и последующего электролиза (для извлечения свинца из пылей шахтной плавки, содержащих свинец в сульфатной и оксидной формах (60-70% Pb, 7-10% Zn). Экспериментально было показано, что при обработке растворами едкого натра концентрацией 250-300 г/дм³ при температуре 80-90 °С достигается практически полное извлечение свинца и цинка в раствор. Содержание свинца в щелочных растворах лежит в пределах 10-15 г/дм³.

С целью снижения объема растворов и концентрации растворителя процесс выщелачивания пылей и электролиз с выделением свинца осуществляли в одном аппарате, разделенном диафрагмой из перхлорвиниловой ткани.

Такой прием позволил проводить выщелачивание раствором едкого натра концентрацией 100 г/дм³ при отношении Ж:Т=5:1. Для поддержания постоянной концентрации металлов и щелочи в электролите проводилась циркуляция растворов между электролизером и реактором для выщелачивания. Обогащенный по щелочи и обедненный по свинцу электролит подавался из электролизера в реактор, а затем через диафрагму самотеком возвращался на электролиз. При анодной плотности тока 250 А/м² и катодной 500 А/м² выход по току составил 87-90%. На катоде свинец осаждался в виде металла, на аноде – в виде PbO₂.

Авторы работы [44] подтверждают эффективность выщелачивания пылей щелочным раствором карбоната аммония в присутствии ионов Cl⁻. Раствор очищают от железа и подвергают электролизу в диафрагменной ячейке при температуре 310 К и плотности тока 1000-1500 А/м². Содержание цинка в исходном электролите (Zn(NH₄)Cl₂) составляет 0.7-1.5 мг/дм³, рН = 9.5. В качестве катодов используют листы титана или нержавеющей стали.

Недостатками предложенных способов являются:

- потери дорогостоящей щелочи;
- неизвлечение в товарную продукцию благородных металлов, которые остаются в кеках от выщелачивания;
- неизвлечение меди по тем же причинам;

- высокий выход промпродуктов и отходов производства;
- наличие стоков.

11. Нейтральное выщелачивание

Для переработки пылей сухих электрофильтров медеплавильного производства состава [45], %: 2.1 Cu; 45.11 Pb; 1.05 Zn; 0.57 Fe; 0.8 As; 0.1 Sb; 0.2 Cd и 0.0018 Re. разработана гидрометаллургическая схема, основанная на принципе водного выщелачивания.

Установлено, что при обработке пыли водой для выщелачивания цинка, кадмия и частично висмута ($pH = 3$ за счет серной кислоты, содержащейся в пыли) наиболее удачным является соотношение Ж:Т = 4:1.

Увеличение кислотности раствора мало повышает извлечение ценных составляющих, но загрязняет растворы мышьяком. Повышение температуры способствует ускорению растворения сульфатов, но не более 60-70 °С, так как уже при этой температуре медь, цинк, кадмий переходят в раствор достаточно полно. Время агитации пульпы 1 ч. При изложенных условиях выщелачивания извлечение в раствор составляет, %: 95-97 Zn; 84 Cd; 87 Cu; 90 Re.

Сульфат свинца, получающийся после выщелачивания можно сульфидизировать. Растворы от основного выщелачивания пыли пропускаются через угольные колонки для сорбции рения.

Рений из угля элюируется 1%-ным горячим содовым раствором. После выделения рения цинковые растворы поступают на обезмеживание в интервале pH 5.2-5.4. При pH раствора выше 5.4 происходит заметное осаждение цинка. Обезмеживание вели до остаточного содержания меди 0.5-0.8 г/дм³ при $pH = 5.0-5.2$.

После выделения меди из растворов проводится осаждение цинково-кадмиевого промпродукта 30%-ным раствором технической соды при $pH = 7-7.5$, и температуре 60-70 °С при постоянном перемешивании. Извлечение металлов этой операции составляет 99%.

Разработанная технология переработки пылей сухих электрофильтров медеплавильного производства с получением сульфидного свинцового концентрата, цинково-кадмиевого промпродукта, медно-кальциевого кека и перрената аммония, повышающая комплексность использования сырья.

Сульфидизацией свинцовых кеков удается получить концентрат, содержащий более 60% Pb при извлечении 99%. Медь извлекается в виде промпродукта, содержащего 10-15% Cu при конечном извлечении 70%. Рений сорбируется из растворов с получением перрената аммония при извлечении 90%. Осаждением содой из растворов выделяется цинково-кадмиевый промпродукт, содержащий 40-45% Zn, 0.7-0.9% Cd и до 0.008% Tl.

Предложена гидрометаллургическая переработка пылей электрофильтров [46], включающая выщелачивания водой при повышенной температуре, декантационную промывку кека горячей водой до $pH = 5-7$, осаждение меди и цинка. При испытаниях технологии выявлен ряд недостатков, в том числе низкая степень извлечения металлов, большие объемы стоков, высокое содержание мышьяка в получаемых медных и цинковых концентратах. Указанные недостатки позволяет устранить технология, включающая переделы серноокислотного выщелачивания пылей и ионообменной переработки растворов выщелачивания. Для испытаний использовали пыли Балхашского медеплавильного завода состава, %: 20-22 Pb; 5.85-5.91 Zn; 3.77-3.95 Cu; 0.4 Cd; 8.8 – As; 12.15-19.6 Fe.

Исследования показали, что при серноокислотном выщелачивании пылей основные показатели процесса – степень извлечения металлов, влажность кека и содержание свинца в кеке после выщелачивания – практически не зависят от изменения отношения Ж:Т и продолжительности процесса, что характерно для растворения оксидов и сульфатных форм металлов.

Повышение температуры приводит к нежелательному повышению влажности. Показатели стабилизируются при содержании кислоты выше 40 г/дм³, за исключением степени извлечения мышьяка, кадмия, частично железа, что связано с вторичным образованием труднорастворимых арсенидов.

Пыли выщелачивали не утилизируемыми растворами мокрой очистки газов (промывной кислотой) с содержанием г/дм³: 53.3-12.8 H₂SO₄, 0.58-0.8 Zn, 0.06-0.07 Cu, 3.6-5.1 As. Раствор выщелачивания направляли на ионообменную переработку.

На выходе из колонны собирали фильтрат раствора выщелачивания. Из фильтрата раствора выщелачивания выделяли мышьяк путем осаждения сероводородом. Остаточное содержание мышьяка в маточном растворе $0.026-0.031 \text{ г/дм}^3$ (степень извлечения 99.8%). Маточный раствор после отделения трисульфида мышьяка использовали для приготовления раствора регенерации ионита или для выщелачивания пылей или направляли в систему мокрой очистки газов медеплавильного производства. Коллективную десорбцию с катионита проводили насыщенным раствором сульфата натрия.

При плавке медных концентратов в печи Ванюкова образуются тонкие пыли, улавливаемые электрофильтрами, содержащие, %: 14-25 Pb; 5-7 Zn; 5-9 Cu; 0.3-0.5 Cd; 4.5-5.5 As; 6-9.5 Fe; 0.5-0.7 Bi. В лабораторных условиях были проведены исследования по водному выщелачиванию пылей и последующему выделению металлов из растворов [47].

По результатам лабораторных исследований смонтирована опытно-промышленная установка. Содержание свинца в кеке увеличилось до 32.4%, извлечение в раствор, %: меди – 61; цинка – 76.5; кадмия – 43.8; мышьяка – 59; железа – 48; свинец и висмут оставались в твердой фазе.

Для осаждения меди опробованы три реагента – известково-серный раствор, содо-сульфатная смесь и сернистый натрий. Осаждение цинка из этих растворов вели 25%-ным раствором аммиака при температуре 30-35 °С. Таким образом, выщелачивание бедных по свинцу пылей позволяет перевести их в категорию товарных и извлечь при этом медь и цинк: медь в виде сульфида направить в пирометаллургический процесс, а цинксодержащий продукт – в качестве сырья на цинковое производство.

Несмотря на экономическую выгоду нейтрального выщелачивания, этот метод не нашел широкого применения. Во-первых, из-за низкой степени извлечения металлов, во-вторых, из-за высокого содержания мышьяка, а также из-за большого количества стоков.

12. Карбонатные способы переработки

В Северо-Кавказском государственном металлургическом институте разработана технология гидрометаллургического извлечения свинца из свинцовых кеков и пылей [48]. Она основана на избирательности щелочного выщелачивания свинца в оксидной и сульфатной формах по отношению к этим формам цинка и прочих металлов.

Щелочному выщелачиванию свинца предшествует отмывка материала от сульфатной серы в замкнутом цикле с регенерацией промывного раствора известью. Извлечение свинца осуществляют в замкнутом цикле выщелачивание – электролиз свинца.

Щелочные растворы готовят каустификацией исходных реагентов известью: гидроксид натрия – для отмывки сульфат-иона, сода – для выщелачивания свинца. Полупродукты технологии перерабатывают: катодную свинцовую губку – плавкой под слоем щелочи с получением товарного свинца марки С0; известково-гипсовый кек – на вяжущий строительный материал; кек после щелочного выщелачивания пылей – вельцеванием, а кек после щелочного выщелачивания свинцового кека отдельно или вместе со свинцовыми пылями – обжигом совместно с цинковым концентратом.

Технология позволяет исключить пирометаллургическую переработку свинцовых кеков, получить значительный экономический эффект, уменьшить загрязнение окружающей среды, улучшить условия труда.

13. Бактериальное выщелачивание

В Иране [49-51] реализован способ по переработке медных пылей, содержащих, %: 36 Cu, 22.2 Fe, 12.2 S, полученных из пылеуловителей при работе конверторов и отражательных печей.

Эксперименты проводили в колбе Эрленмейера с кислотностью раствора 1.8, плотностью пульпы 7%, температуре процесса 31 °С и скорости перемешивания 150 об/мин. Увеличение плотности пульпы свидетельствует об увеличении бактериального роста в начальной фазе роста микроорганизмов (лаг-фаза), увеличивается расход кислоты, токсичность ионов металлов, концентрация меди и тангенциальное напряжение.

В результате снижается окислительно-восстановительный потенциал и извлечение меди. Согласно полученным кривым, максимальное извлечение меди из биологических условий для плотностей 2, 3, 4 и 7% было 42.2%, 45.9% и 83.1% соответственно. Полученные данные свидетельствуют о возможности извлечения меди из медьсодержащих пылей с использованием природных мезофильных бактерий. Эта технология может быть альтернативным и перспективным процессом, чтобы справиться с проблемой накопления пылей на предприятиях.

Для переработки медных пылей медеплавильного производства применяют способ бактериального выщелачивания [52] с помощью *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*, которые окисляют железо и серу.

Размеры частиц меньше 80 мкм. Среднее содержание меди в пыли 30%, основой сульфидных медных минералов является халькозин, халькопирит, борнит и ковелин. Так как значительное количество меди находится в оксидной форме, перед процессом биовыщелачивания проводят химическое выщелачивание разбавленной серной кислотой.

Процесс проводят в 500 мл специализированном сосуде при температуре процесса 31 °C и скорости перемешивания 150 об/мин. Для увеличения плотности пульпы созданы специальные условия с более высокой токсичностью, тангенциальным напряжением и снижением массопереноса, что, в свою очередь, привело к замедлению скорости процесса и извлечению меди. Чтобы избежать этого, необходимо намного больше микроорганизмов и более богатая питательная среда, увеличение процентного содержания твердого в пульпе. При оптимальных условиях 91% меди извлекается из пыли. Следовательно, биотехнологии, как мощные и рентабельные технологии, могут быть применены для решения экологических проблем, путем преобразования опасных материалов в безопасные или в ценные продукты.

Эта технология имеет ряд преимуществ над пирометаллургическими процессами: относительная простота, мягкие условия эксплуатации, низкие капитальные затраты, низкое энергопотребление и экологическая безопасность.

Схема переработки сульфидных концентратов замкнутая. Оборотные растворы после частичной или полной регенерации используются в качестве питательной среды для бактерий и выщелачивающего раствора.

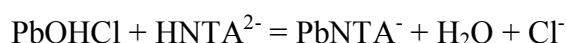
Однако бактериальное выщелачивание имеет ряд существенных недостатков: интенсификация выщелачивания достигается активизацией жизнедеятельности бактерий, адаптированных к конкретным условиям среды (тип руды, химический состав растворов, температура и так далее).

Для этого необходимы pH 1.5-2.5, высокий окислительно-восстановительный потенциал (E_h 600-750 мВ), благоприятный и стабильный химический состав растворов, что достигается путём их регенерации и режима аэрирования и увлажнения (орошения) руды.

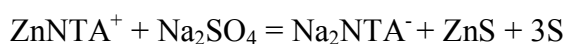
В отдельных случаях следует добавлять соли азота и фосфора, а также бактерии, выращенные на оборотных растворах в прудах-регенераторах. Число клеток бактерий в выщелачивающем растворе и руде должно быть не ниже 10^6 - 10^7 соответственно в 1 мл или 1 г. Себестоимость 1 т меди, полученной этим способом, в 1.5-2 раза ниже, чем при обычных гидрометаллургических или пирометаллургических способах.

14. Выщелачивание в органических растворителях

При электроплавке стального скрапа образуется пыль [53], содержащая большое количество Zn (до 28%) и Pb (до 7.8%). Обычно её смешивают со связующим и отправляют на полигоны для хранения в специальных условиях, что представляет угрозу загрязнения окружающей среды. Разработан способ селективного извлечения Zn и Pb из указанных пылей, при котором Fe остается в шламе. Производится выщелачивание пылей хелатным агентом, содержащим дианион аминотриуксусной кислоты (NTA^{2-}):



Затем Zn и Pb осаждают в виде сульфидов:



Сульфиды направляют в производство цветных металлов, а остаток, содержащий ZnFe_2O_4 обрабатывают $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 423 К для разрушения феррита и выщелачивания Zn. После этого остаток возвращают в производство Fe.

Авторами [54] показано что наиболее перспективными являются способы выщелачивания свинца с использованием комплексных растворителей, в частности трилона Б, позволяющих количественно извлечь свинец в раствор, а олово – в твердый остаток. Электрохимическая регенерация растворителя позволяет выделить свинец в металлическом виде и на 85-90% вернуть растворитель на стадию выщелачивания.

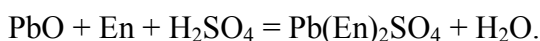
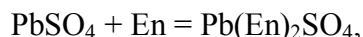
Исследования подтвердили полную применимость предлагаемой технологии для извлечения свинца и олова из кеков от выщелачивания цинковых пылей и позволили использовать этот полупродукт в качестве сырья при проведении укрупненных испытаний.

Предложена гидрометаллургическая схема переработки свинцово-оловянистых полупродуктов, включающая: двухстадийную промывку исходного кека, выщелачивание в растворе трилона Б, отмывку и сушку оловянистого остатка, электрорегенерацию растворителя с получением губчатого свинца, утилизацию промвод. Представлено аппаратное оформление технологической схемы.

В работе [55] более подробно описано производство металлического свинца из свинцовых кеков и промпродуктов, состоящее из операций:

- выщелачивание PbSO_4 и PbO водным раствором алкиламинов;
- карбонизация свинецсодержащих аминных растворов углекислым газом для осаждения карбоната свинца;
- восстановительная плавка карбоната на металлический свинец;
- регенерация аминного раствора CaO .

Авторы изучили растворимость сульфата свинца в растворах различных аминов. Высокую концентрацию свинца (до 650 г/дм^3) можно достичь, используя диэтилентриамин (ДЭТА) и этилендиамин (Еп). Сульфат и оксид свинца растворяются в Еп согласно уравнениям:



Примечательным для этих реакций является то, что растворение протекает при комнатной температуре довольно быстро (за 5-10 мин). Отмечен факт, что водорастворимые соли и некоторые оксиды меди, никеля, цинка, кадмия, кобальта и серебра могут образовывать аминные комплексы, но сульфиды (свинца, цинка, железа и др.), металлическое золото и серебро, оксид железа и большинство минералов пустой породы, включая соединения висмута, нерастворимы. Олово, мышьяк и сурьма слабо растворимы, если присутствуют в виде гидроксида.

Выщелачивание свинца в укрупненных лабораторных опытах осуществляли растворами Еп концентрации $200\text{-}240 \text{ г/дм}^3$ и ДЭТА $120\text{-}200 \text{ г/дм}^3$. Растворы указанных концентраций обладают высокой емкостью по свинцу ($200\text{-}300 \text{ г/дм}^3$) и относительно легко фильтруемы.

Авторы отмечают, как основное достоинство схемы на основе аминного выщелачивания, – возможность получения очень чистого металлического свинца, свободного от серебра.

На стадии выщелачивания свинцовых промпродуктов (Ж:Т = 5:1) получали богатые ($120\text{-}150 \text{ г/дм}^3$ свинца) растворы. Извлечение свинца превышало 95%, так как металл в кеках находился в форме PbSO_4 .

Новым техническим решением явилась попытка получить чистый свинец не плавкой, а электролизом [56]. Так как растворы Еп содержали десятки мг на литр меди, которая способна загрязнить катодный свинец, требовалась предварительная очистка электролита.

Электролиз вели в аппарате с разделенным катодным и анодным пространствами. Анолитом служил раствор H_2SO_4 . Степень осаждения свинца не превышала 50-60%, а концент-

рация свинца в отработанном электролите составила 53-67 г/дм³. Отмечено, что в ходе электролиза происходит частичная регенерация амина (около 50%) за счет перехода части сульфатионов в анодное пространство.

В работе [57] извлечение свинца из бедных свинцовых промпродуктов осуществляли полиэтиленполиамином (ПЭПА), который представляет собой смесь аминов различного молекулярного веса (диэтилентриамина, триэтилентетрамина и другие).

Исследованиями кинетики растворения сульфата свинца в растворах En показано, что интенсификация процесса возможна за счет увеличения концентрации растворителя и скорости перемешивания, а повышение температуры нерационально.

Перспективными растворителями оксидных и сульфатных форм свинца являются комплексные соединения. Преимущества их – высокая емкость по свинцу, селективность и возможность регенерации.

В частности, наиболее изученными являются растворы этилендиамина (En). Для активного растворения оксида свинца необходимо присутствие в растворе серной кислоты или предварительная сульфатизация, которая потребует дополнительного кислотостойкого оборудования, увеличит количество вредных стоков и ухудшит условия труда.

Выщелачивание в растворах двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) позволяет перерабатывать свинецсодержащие техногенные отходы без какой-либо предварительной подготовки. К преимуществам растворения относятся экологическая безопасность и возможность использования аппаратуры из доступных марок конструкционных сталей.

15. Выбор направления исследований

Актуальность исследований по поиску новой технологии переработки тонких пылей медеплавильных предприятий обусловлена следующими причинами:

- эти продукты являются ценным сырьем и обязательно должны подвергаться самостоятельной переработке, которая актуальна как по экономическим, так и природоохранным причинам;
- утилизация пылей медеплавильного производства предотвращает потенциальный ущерб природе и здоровью людей и повышает комплексность использования рудного сырья.

Недостатками пирометаллургических схем являются невысокое качество получаемых продуктов, необходимость очистки и обезвреживания газов. Продукты, получаемые при переработке техногенных отходов в пирометаллургических агрегатах, в большинстве случаев требуют дополнительной (чаще гидрометаллургической) доработки, что значительно снижает эффективность пирометаллургических схем.

Выводы

1. При гидрометаллургической переработке (выщелачивании) пылей в качестве растворителей используют растворы кислот, щелочей, солей, а также органические растворители. Использование кислот связано с дополнительным расходом реагентов для селективного выделения металлов из растворов. Кроме этого, необходимо создание специального кислотостойкого оборудования, часто работающего при повышенных температурах. При использовании щелочных растворителей для извлечения меди, цинка и свинца возникают трудности с регенерацией растворителей и их последующей утилизацией, а также переработкой получаемых продуктов. Чаще всего они загрязнены другими тяжелыми цветными металлами, что приводит к необходимости дальнейшего их селективного разделения.
2. Применение аминсодержащих растворителей позволяет достичь высокой селективности извлечения металлов в раствор при гидрометаллургической переработке (выщелачивании) пылей, причем некоторые растворители достаточно селективны к соединениям свинца.
3. Органические растворители, при гидрометаллургической переработке (выщелачивании) пылей, характеризуются большой емкостью по цветным металлам, а также возможностью их регенерации и возвращением на стадию выщелачивания. Кроме того, они не требуют специальных конструкционных материалов.

4. Гидрометаллургическая переработка пылей с применением комплексообразующего реагента – оксиэтилидендифосфоновой кислоты, может обеспечить селективное извлечение металлов и возможность электрохимической регенерации.

Благодарности

Статья подготовлена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (государственный контракт № 16.740.11.0669).

Литература

- [1] Смирнов М.П., Сорокина В.С. Герасимов Р.А. Организация экологически чистого гидроэлектрохимического производства свинца из вторичного сырья в России. *Цветные металлы*. 1996. №9. С.13-17.
- [2] Карелов С.В., Мамяченков С.В., Набойченко С.С. и др. Комплексная переработка цинк- и свинецсодержащих пылей предприятий цветной металлургии. М. 1996. 41с.
- [3] Ванкжов А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Челябинск: Металлургия. 1988.
- [4] Циркун О.Ф., Щёлоков Я.М., Бекгурин В.Г. Некоторые физико-химические свойства пылей предприятий цветной металлургии. *Цветные металлы*. 1980. №2. С.27.
- [5] Патент 184266 Польша, МКИ С22В 7/02. Способ переработки окисленных пылей медеплавильных заводов. 1980.
- [6] Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Комплексное использование сырья при переработке лома и отходов тяжелых цветных металлов. М.: Металлургия. 1985.
- [7] Векслер С.Ф., Копоченя Е.М. Распределение рения по продуктам металлургического и серного производств при переработке медных концентратов. Металлургическая переработка медьсодержащего сырья. Науч. тр. ин-та «Унипромедь». Свердловск. 1990. С.81-87.
- [8] Антипов Н.И., Маслов В.И., Литвинов В.П. Комбинированная схема переработки тонких конвертерных пылей медеплавильного производства. *Цветные металлы*. 1983. №12. С.12.
- [9] Преснецов В.Д., Пономарев В.Д., Панфилов П.Ф., Шумаков В.В. Переработка пылей отражательных печей Карсакпайского медеплавильного завода. *Цветные металлы*. 1964. №10. С.26-29.
- [10] Масадзо К., Микио О., Хиденори Н. Переработка пылей на заводе фирмы «М киндзоку». *Нихон коге кайси*. 1985. №1166. С.247-251.
- [11] Патент 70803 Польша, МКИ С22В 7/02. Способ переработки свинецсодерж пылей, полученных при выплавке меди из шахтных печах. 1974.
- [12] Хан О.А., Гусар Л.С., Сапрыгин А.Ф. и др. Повышение извлечения цинка и кадмия из вельц-окислов и шлаковозгонов. Сб. тр. ВНИИцветмета. 1977. №29. С.22-25.
- [13] Давыдов В.П., Пестунова Н.П., Ушков А.Л. и др. Фазовые превращения при термической обработке пылей свинцового производства. Комплексное использование минерального сырья. 1985. №8. С.36-39.
- [14] Способ переработки оксидных пылей сталеплавильного производства и извлечения из них цинка и свинца. Tokyo 100-8071, Ichikawa Hiroshi, Ibaraki Tetsuham, Imura S., Takahashi S., Kanemori N., Suzuki S. (VOSSIUS & PARTNER Sieberstrasse 4 81675 Miinchen).
- [15] Патент 6395060 США, МПК⁷ С 22 В 7/02. Способ переработки печных пылей. Furnace flue dust processing method.
- [16] Blana D. Treatment of complex lead flue dusts. «Complex Met. '78. Pap. Int. Symp., Bad Herzburg, 1978». London. 1978. P.91-95.
- [17] Патент 4105182 ФРГ, МПК С 22 В 13/02 / Verfahren zur Aufarbeitung bleireicher Schlamm und Flugstaube. 1992.
- [18] Патент 156564 Польша, МПК С 22 В 13/02 / Sposob otrzymywania w piecach obrotowo swahdlowych. 1987.
- [19] Коротеев Е.С., Игнатьев В.С. Пирометаллургическая переработка свинцовых хлоридных пылей. (Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск). Науковъ прац Запорзького дер- жавног Інженерног академгг. Сер. Металурггя. 2007. №15. С.141-143.
- [20] Патент 2279492 Россия, МПК⁷ С 22 В 19/38. Способ пирометаллургической переработки цинковых кеков.
- [21] J. Antrekowitsch, G. Graller-Kettler, B. Matl, A. Pestalozzi. Использование принципа пламенного реактора для извлечения цинка из пылей сталеплавильного производства. (University of Leoben, Австрия). JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc. 2005. Vol.57. No.8. С.43-46.

- [22] Патент 4410358 США, МКИ С 22 В 25/00 / Плазменный способ извлечения олова из оловосодержащих пылей. **1983**.
- [23] McGee R.L. Environmentally Friendly Lead and Zinc: The Challenge of the Recycling Millenium, Toronto, Canada, 25 May 1998, *Supplementary Volume, ILZSG 7th Recycling Conference. – The Chameleon Press Ltd, London.* **1998**. P.78-85.
- [24] А.с. 831833 СССР, МКИ С22В 7/02. Способ переработки цинксодержащих пылей и возгонов, **1981**.
- [25] Патент 5431713 США, МКИ{6} С 22 В 15/00. Способ извлечения металлов из пылей, содержащих цинк и свинец.
- [26] J.G. Strobos, J.F.C. Friend. Извлечение цинка из пылей рукавных фильтров производства феррохрома. (Univ. of Pretoria, Room 1.26.1, Building 2, South Campus, Pretoria, (ЮАР)). *Hydrometallurgy*. **2004**. Vol.74. No.1-2. P.165-171.
- [27] Тер-Оганесжиц А.К., Грабчак Э.Ф., Анисимова Н.Н., Лапшин Д.А., Дыльпо Г.Н., Лучицкий С.Л. Технология вывода свинца из шламового производства ЗФ ГМК «Норильский никель». *Цветные металлы*. **2006**. №11. С.27-30.
- [28] Арешина Н.С., Мальц И.Э., Красиков А.Г., Нерадовский Ю.Н. Переработка тонких пылей отражательной плавки медного концентрата ОАО «Кольская ГМК». *Цветная металлургия*. **2007**. №2. С.8-15.
- [29] Сорокина В.С., Смирнов М.П. Гидрометаллургический способ переработки свинцового сырья ацетатными растворами. *Цветные металлы*. **1990**. №6. С.28-29.
- [30] Патент 2237735 Россия, МПК7 С22 В 13/00 / Способ получения металлического свинца. **2003**.
- [31] A. Morales, M. Cruells, A. Roca, R. Bergó. Treatment of copper flash smelter flue dusts for copper and zinc extraction and arsenic stabilization. *Hydrometallurgy*. **2010**. Vol.105. P.148-154.
- [32] Девчич И.И., Кершанский И.И., Кокорин В.А., Ларин В.Ф., Иванников С.Н. Испытания подготовки гранулированной шихты из вторичного свинцового сырья к электроплавке на Лениногорском свинцовом заводе. *Цветные металлы*. **1992**. №10. С.25-27.
- [33] Иванов Б.Я., Ярославцев А.С., Ванюшкина Г.Н. Гидрометаллургическая переработка тонких конверторных пылей медеплавильного производства. *Цветные металлы*. **1982**. №4. С.16-21.
- [34] S. Nagib, K. Inoue. Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching. *Hydrometallurgy*. **2000**. Vol.56. No.3. P.269-292.
- [35] Навтанович М.Л., Ромазанова И.И. Исследование технологии выщелачивания свинца и цинка из пылей электрофильтров конвертеров Норильского ГМК. *Сб. «Соверш проц. перераб. рудн. сырья и полупрод. в пр-ве никеля и кобальта»*. Л. **1985**. С.68-72.
- [36] Навтанович М.Л., Ромазанова И.И., Шалыгина Е.М. и др. Результаты промышленных испытаний технологии выделения свинца и цинка из конвертерных пылей никелевого производства. *Сб. «Нов. напр. интенсиф. техн. проц. и повыш. компл. исп. Сырья в мет-ии никеля и кобальта»*. Л. **1982**. С.85-91.
- [37] А.с. 205479 ЧССР, МКИ С22В 7/00. Способ переработки цинксодержащих пирометаллургических отходов. **1983**.
- [38] Antrekowitsch J., Antrekowitsch H. Гидрометаллургические методы извлечения цинка из пылей электропечей. (University of Leoben (Австрия). *JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc.* **2001**. Vol.53. No.12. С.26-28.
- [39] Патент 136853 Германия, МКИ С22В 7/00. Гидрометаллургический способ переработки летучей пыли, содержащей свинец и цинк. **1979**.
- [40] Патент 133256 Германия, МКИ С22В 7/02. Гидрометаллургический способ переработки свинцово-цинковых пылей. **1978**.
- [41] Маргулис Е.В., Ходов Н.В. Гидрометаллургическое извлечение свинца из ошш кеков и пылей. *Цветные металлы*. **1990**. №6. С.29-30.
- [42] Патент 2132995 Великобритания, МКИ С22В 7/00. Извлечение цинка и свинца из медьсодержащих отходов. **1984**.
- [43] A.D. Besser, A.V. Tarasov. Application of direct current electric Furnaces in the metallurgy of heavy non-ferrous metals. *Recycling Lead and Zinc into the 21-st Century: 6-th International Recycling Conference, Madrid, Spain.* **1995**. P.237-238.
- [44] Патент 2364277 Франция, МКИ С25С 1/16. Способ регенерации цинка из осадков гальванических ванн. **1978**.
- [45] Белоусова А.Е., Меклер Л.И., Егизаров А.А., Симкин Э.А. Гидрометаллургическая переработка пылей сухих электрофильтров медеплавильного производства. *Цветные металлы*. **1969**. №6. С.35-37.

- [46] Шубинок А.В. Гидрометаллургическая переработка пылей электрофильтров. *Цветные металлы*. 1992. №9. С.28-30.
- [47] Буранбаев М.Е., Пинегина Н.Д., Суворова Л.А. Гидрометаллургическая переработка пылей электрофильтров. *Цветная металлургия*. 1990. №5. С.39-41.
- [48] Маргулис Е.В., Ходов Н.В. Гидрометаллургическое извлечение свинца из свинцовых кеков и пылей *Цветные металлы*. 1990. №6. С.29.
- [49] F. Bakhtiari, M. Zivdar, H. Atashi, S.A. Seyed Bagheri. Bioleaching of copper from smelter dust in a series of airlift bioreactors. *Hydrometallurgy* 90. 2008. P.40-45.
- [50] F. Bakhtiar, H. Atashi, M. Zivdar, S.A. Seyed Bagheri. Continuous copper recovery from a smelter's dust in stirred tank reactors. *Int. J. Miner. Process.* 86. 2008. P.50-57.
- [51] F. Bakhtiari, H. Atashi, M. Zivdar, S. Seyedbagheri, M.Hassan Fazaelipoor. Bioleaching kinetics of copper from copper smelters dust. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2011. P.29-35.
- [52] M. Massinaie, M. Oliazadeh, A. Seyed Bagheri. Biological copper extraction from melting furnaces dust of Sarcheshmeh copper mine. *Int. J. Miner. Process.* 81. 2006. P.58-62.
- [53] L. Nathalie, M. Eric, L.J. Marie. Разработка процесса гидрометаллургической переработки пылей электроплавки стального скрапа. *Dechets: sci. et techn.* 2001. No.23. P.30- 34.
- [54] Карелов С.В., Мамяченков С.В., Набойченко С.С., Артющик В.А., Артющик Л.В. Комплексная переработка свинцово-оловянных кеков. *Цветная металлургия*. 1994. №2. С.17-20.
- [55] F.A. Forward, H. Veltman, A. Vizsolyi. Production of High Purity Lead by Amine Leaching. *International Mineral Processing Congress. London*. 1960. P.823-837.
- [56] Гецкин Л.С., Яцук В.В., Пантелеева А.П. А.С. 165550 СССР МКИ С 22 I/24. Способ гидрометаллургической переработки сульфидных свинцовых руд. 1965.
- [57] Глазков Е.Н., Антонов А.С. Гидрометаллургическая переработка свинцовых продуктов методом аминного выщелачивания. *Цветные металлы*. 1963. №12. С.28-32.