

Мулява Г.С., к.т.н.

**Некоторые
технологические
аспекты
в цветной
металлургии**

2015 г.

Григорий Сергеевич Мулява
Григорий Сергеевич Мулява
Некоторые технологические
аспекты в цветной металлургии

http://www.litres.ru/pages/biblio_book/?art=11282015

Аннотация

Настоящая книга составлена по материалам исследований, выполненных в отраслевом НИИ цветной металлургии. Часть статей (по виброкипящему слою) является кратким изложением диссертационной работы автора. Другие работы – в основном о процессах обжига, построены на данных рукописных трудов, где автор является руководителем и ответственным исполнителем НИР. Почти все из них в своей основе содержат результаты исследований процессов методом математического планирования эксперимента и могут быть полезны начинающему исследователю. В своей практике автору приходилось быть изобретателем. Тогда появлялись несколько необычные способы получения металлургических солей или проведения металлургических технологических процессов. В книге, так или иначе, затрагиваются такие способы, но суть их не излагается. Как правило, новые способы не защищены (они отмечены в тексте курсивом) и работа по их выводу в

свет может быть продолжена, но для этого требуется участие заинтересованного читателя этой книги.

Мулява Г.С., к.т.н.

Мулява Г.С., к.т.н.

Некоторые
технологические
аспекты

в цветной
металлургии

Некоторые
технологические
аспекты

в цветной
металлургии

2015 г.

2015 г.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая книга составлена по материалам исследований, выполненных в отраслевом НИИ цветной металлургии.

Часть статей (по виброкипящему слою) является кратким изложением диссертационной работы автора. Другие работы – в основном о процессах обжига, построены на данных рукописных трудов, где автор является руководителем и ответственным исполнителем НИР. Почти все из них в своей основе содержат результаты исследований процессов ме-

тодом математического планирования эксперимента и могут быть полезны начинающему исследователю.

В своей практике автору приходилось быть изобретателем. Тогда появлялись несколько необычные способы получения металлургических солей или проведения металлургических технологических процессов. В книге, так или иначе, затрагиваются такие способы, но суть их не излагается. Как правило, новые способы не защищены (они отмечены в тексте курсивом) и работа по их выводу в свет может быть продолжена, но для этого требуется участие заинтересованного читателя этой книги.

Большая часть материала ранее опубликована в научных журналах и сборниках – республиканского и союзного значения. В книге даны отражение и анализ главных составляющих таких публикаций. Принятый выбор и построение апробированного материала, соответственно, не потребовали для pdf – книги рецензии специалиста сторонней организации.

Если необходимо, читатель может комментировать полученную в книге информацию и связаться с автором этой книги для продолжения совместных работ в выбранном направлении.

Книга будет полезна практикам и теоретикам цветной металлургии – от инженеров действующего предприятия до студентов – металлургов.

Объем книги – 123 стр., в ней помещены 32 таблицы

и 57 рисунков.

Списки использованных источников содержат 23 ссылки – на сторонние и собственные работы.

1. ОТ ВАКУУМНОЙ СУШКИ К ОКИСЛИТЕЛЬНОМУ ОБЖИГУ В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

1.1 Гидродинамические особенности и теплообмен вибрируемого в вакууме слоя полидисперсного материала

Одним из перспективных и экологически безопасных способов извлечения ртути из ртутно-сурьмяного концентрата (производится, как промпродукт, на Хайдарканском ртутном комбинате) является вакуум-термическая технология.

Она обеспечивает высокое (99%) извлечение ртути, резкое сокращение объема отходящих газов (в 70-100 раз) и сводит к минимуму потери сурьмы. Внедрение этой технологии в опытно-промышленном масштабе осуществлялось на Хайдарканском комбинате в аппарате непрерывного действия, в котором обжиг концентратов проводится в виброкипящем слое. Эксплуатация такого аппарата, как и проектирование подобных большей производительности, требует обоснования принятых параметров технологии.

Проведены исследования по кинетике возгонки киновари в вакууме, изучен теплообмен и транспорт вакуумированно-

го вибрируемого слоя огарка концентрата и показано влияние вакуума на процессы очистки от пыли горячих ртуть-содержащих газов. Однако этих данных недостаточно для обоснованного выбора параметров технологии, обеспечивающих ведение процесса в условиях, близких к оптимальным.

Нет рекомендаций по выбору амплитуд и частот вибрации, при которых нагрев слоя проводится при удовлетворительных тепло – и массообменных характеристиках, не определено влияние манометрического режима на величину энергозатрат процесса переработки, отсутствуют данные по зависимости времени пребывания слоя концентрата в зоне переработки от содержания в нем влаги и киновари. Известные результаты исследований теплообмена на огарке требуют подтверждения своей применимости к концентрату, а особенности поведения вакуумированного вибростоя могут быть объяснены после изучения его гидродинамики. Необходимо было определить влияние A и f вибрации на

продолжительность удаления влаги и киновари из слоя концентрата в вакууме,

также исследовать гидродинамику и теплообмен сухого вакуумированного слоя

концентрата в условиях вибрации, что представляет как научный, так и практический интерес и может быть применено в других областях металлургии.

1.1.1 Виброкипящий слой. Статический перепад давле-



Слой мелкодисперсного материала в газовой среде под воздействием вибрационных колебаний содержащего его сосуда испытывает в поле сил тяжести периодические воздействия, что приводит к возникновению ряда газодинамических эффектов. В частности, под слоем возникает статический перепад давления газа относительно внешней газовой среды (над слоем). Возникновение статического перепада признано открытием, [1], а эффект подробно описан в [2].

Замеры на слоях из монодисперсных частиц показали наличие отрицательного статического перепада давления газа для всех исследованных диапазонов параметров вибрации, высот слоёв и крупностей частиц, [2].

Мы провели исследования, выполнив измерения статического перепада на слое полидисперсного материала, когда распределение частиц по крупности приближается к нормальному логарифмическому. В качестве такого материала применили сухой, практически без масел и влаги, флотационный ртутно-сурьмяный концентрат (далее – полидисперсный материал). Для сравнения, в опытах применили также слои из монодисперсного кварцевого песка и порошка сульфида ртути β -модификации (метацинабарит).

Предварительно определили для исследуемых материалов: плотность частиц, плотность и порозность свободно на-

сыпанного слоя, средний диаметр частиц, удельные поверхности частиц (шарообразной формы и действительную), а также их фактор формы. Применили известные методики [3 – 8]. Результаты измерений физических и структурных характеристик частиц и слоёв материалов изложены в таблице 1.1.

Схема экспериментальной установки для измерения статического перепада давления на вибрируемом слое мелкодисперсных материалов при давлении воздуха (газов) меньше атмосферного (в низком вакууме) приведена на рисунке 1.1.

Установка включает вакуумный масляный насос 1 (тип – ВН-461М),

дифференциальный жидкостный манометр 4 и ртутный вакуумметр 5, каждый с ценой деления шкалы – 1 мм. Материал помещали в вертикальный стеклянный

Таблица 1.1 Физико-химические и структурные характеристики свободно насыпанного слоя мелкодисперсных материалов в исследованиях статического перепада давления воздуха (газа) при вибродействии на слой. Высота слоя H_0 - 60 мм, влажность < 1%

| Материал | Плотность частиц, $кг/м^3$ | Плотность слоя, $кг/м^3$ | Порозность слоя ϵ_0 | Средн. диаметр частиц, мкм | Уд. пов. частиц-шаров, $м^2/кг$ | Действит. уд. поверхность частиц, $м^2/кг$ | Фактор формы частиц |
|----------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------------|---------------------------------|--|---------------------|
| 1. Кварцевый песок | 2600 | 1210 | 0,535 | 200 | 11,54 | 17,0 | 0,680 |
| 2. Метацинабарит* | 7730 | 2565 | 0,668 | - | - | 539,0 | - |
| 3 Флото концентрат** | 2820 | 820 | 0,709 | 14,45 | 147,3 | 284,2 | 0,518 |

* Сульфид ртути β -модификации. ** - Вещественный состав: SiO_2 -61,0; Al_2O_3 -11,0; Sb_2S_3 -15,5.

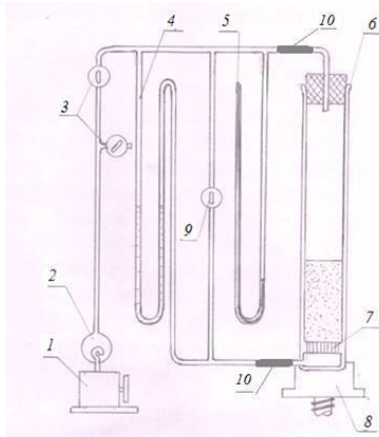


Рис. 1.1 Экспериментальная установка для измерения статического перепада давления газа на вибрируемом слое мелкодисперсных материалов в вакууме
 1 - вакуумный насос; 2 - каплеуловитель; 3 - вакуумные краны; 4 - дифференциальный манометр; 5 - ртутный вакуумметр; 6 - цилиндр; 7 - пористое дно; 8 - стол вибростенда; 9 - байпасный кран 10 - вакуумный шланг

цилиндр 6 (внутренним диаметром 54 мм) с пористым ложным дном 7. Цилиндр

крепили на стол вибростенда с регулируемой частотой и амплитудой

вибрации. Эти параметры после их установки (частоты – с точностью $\pm 0,5$ Гц, амплитуды – $\pm 0,01$ мм) фиксировали и проводили измерения. В манометр 4 заливали дибутиловый эфир фталевой кислоты (плотность при 25°C - $1,04 \text{ г/см}^3$, температура кипения – 300°C).

Краны 3 служат для герметизации установки, создания требуемого разрежения и отсоединения от атмосферы при проверке на герметичность. Кран 9 является байпасным и был открыт при задании необходимого разрежения в установке и закрыт при проведении замеров статического перепада манометром.

При измерении статического перепада на вибростоле при температурах до 500°C цилиндр 6 с материалом нагревали в трубчатой электропечи, установленной над столом вибростенда осесимметрично цилиндру. Температуру в центре слоя измеряли термопарой ХК, показания которой преобразовывали на потенциометре с точностью $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Измерения статического перепада проводили в следующей последовательности. Засыпав в цилиндр заданное количество материала (формирующее слой требуемой высоты) и, установив необходимые параметры вертикальной вибрации цилиндра, давления газовой среды и температуры слоя, включали вибростенд, периодически закрывали байпасный кран на манометре и фиксировали установившийся во времени статический перепад. Замеры проводили 3 – 4 раза и данные усредняли.

Частоту и амплитуду вибрации во всех опытах принимали из расчёта, обеспечивающего виброкипящее состояние слоя. Если это специально не указано, все измерения проводили при температуре 25°C и в воздухе.

Результаты измерений статического перепада давления газа (воздуха) в вакууме при разных условиях и для разных материалов приведены на рисунках 1.2 – 1.7.

На рисунке 1.8 измерения $\Delta P_{ст}$ проведены, кроме воздуха, в водороде и аргоне.

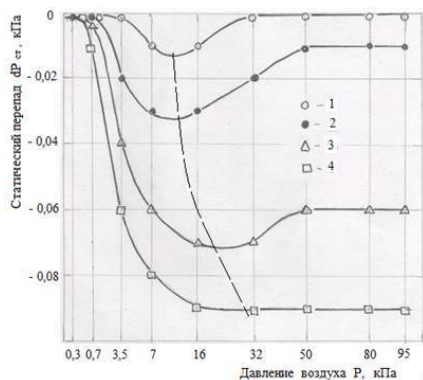


Рис 1.2 Зависимость статического перепада $dP_{ст}$ на слое кварца фракции 200 мкм от давления воздуха при частоте вибрации $f = 20$ Гц и амплитудах вибрации A , мм: 1 - 0,85, 2 - 1,15, 3 - 1,50 и 4 - 1,80. Начальная высота слоя $H_0 = 60$ мм.

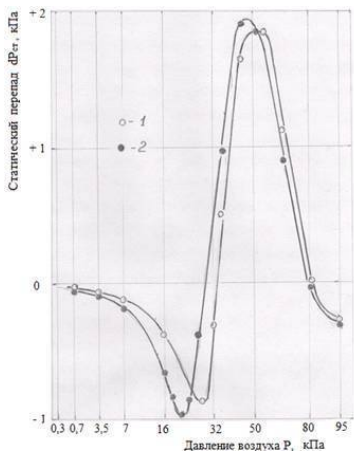


Рис.1.3 Зависимость статического перепада $dP_{ст}$ на вибрируемом слое порошка метавивабарита (HgS_2) от давления воздуха P при частоте вибрации $f = 24$ Гц и амплитудах вибрации A , мм: 1 - 1,25, 2 - 1,75. Высота слоя $H_0 = 90$ мм.

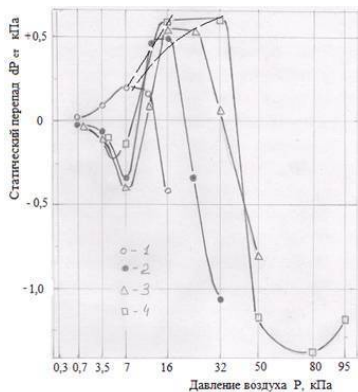


Рис.1.4 Зависимость статического перепада $dP_{ст}$ на вибрируемом слое полдисперсного материала от давления воздуха P при амплитуде вибрации $A = 1,9$ мм и частотах вибрации f , Гц: 1 - 20, 2 - 24, 3 - 28, 4 - 32. Высота слоя $H_0 = 60$ мм.

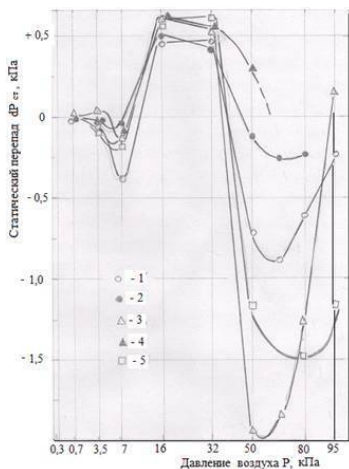


Рис.1.5 Зависимость статического перепада $dP_{ст}$ на вибрируемом слое полдисперсного материала от давления воздуха P при частоте вибрации 32 Гц и амплитудах вибрации A , мм: 1 - 0,8, 2 - 1,15, 3 - 1,45, 4 - 1,75 и 5 - 1,90. Высота слоя $H_0 = 60$ мм.

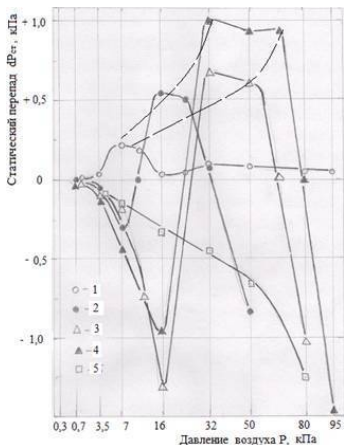


Рис.1.6 Зависимость статического перепада $\Delta P_{ст}$ на вибрируемом слое полидисперсного материала от давления воздуха P при частоте вибрации $f = 27$ Гц, амплитуде вибрации $A = 1,9$ мм и высотах слоя H_0 , мм: 1 - 40, 2 - 60, 3 - 80, 4 - 100 и 5 - 140.

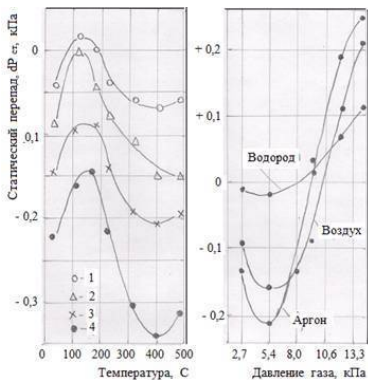


Рис.1.7 Зависимость статического перепада на вибрируемом слое полудисперсного материала от температуры при частотах вибрации f , Гц: 1 - 26, 2 - 27, 3 - 28 и 4 - 29. Давление $P = 5,4$ кПа, начальная высота слоя $H_0 = 50$ мм, амплитуда вибрации $A = 0,75$ мм.

Рис.1.8 Зависимость статического перепада на вибрируемом слое полудисперсного материала от давления различных газов при 30 С. Частота $f = 28$ Гц и амплитуда вибрации $A = 0,75$ мм. $H_0 = 60$ мм.

1.1.2 Виброкипящий слой. Структура



При определении статического перепада давления газа (воздуха) на виброкипящем слое мелкодисперсных материалов было замечено, что структура слоя зависит от знака (и величины) статического перепада.

Исследование структуры слоя проводили на установке, схема которой приведена на рисунке 1.9. Основная часть установки – прозрачный вертикальный цилиндр 6 (пирекс, диаметр – 54 мм), жёстко прикреплённый к столу электромеханического вибратора 11 с регулируемой частотой и амплитудой вибрации. В цилиндр засыпали необходимое количество материала и накрывали вакуумным колоколом 2. На колокол устанавливали крышку 3, в центр которой был ввинчен преобразователь колебаний слоя 4 с штоком 7, к которому был прикреплён шарик-зонд 8 из пенопласта. В шарик

вмонтировали три фотодиода 8/ под углом друг к другу – 120 град. Длину штока выбирали такой, чтобы зонд находился в середине слоя.

Линия замера динамического и статического перепадов давления газа состоит из ложного дна (фильтра) 9, вакуумной эластичной трубки для компенсации вибраций 10, преобразователя колебаний давления газа под слоем 14, дифференциального жидкостного манометра 15 (заполнен дибутилфталатом; плотность ДБФ – $1,04 \text{ г/см}^3$, температура кипения – $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$) и крана байпасной линии 16.

Преобразователь колебаний слоя в электрический сигнал 4 (точнее, как ниже будет отмечено, скорости колебаний соя), как и преобразователь колебаний давления газа под слоем (14) изготавливали на основе сейсмоприёмника СПЭД-56М. При этом его катушку в торцевой части закрывали лёгкой глухой перегородкой для восприятия колебаний давления газа или, если нужно было фиксировать колебания слоя, к центру перегородки крепили шток с зондом. а в перегородке создавали отверстия для свободного протекания газа.

Систему: цилиндр, герметичная пробка с трубкой 21 и преобразователь колебаний слоя со штоком и зондом применили затем для измерения собственных колебаний свободно насыпанного слоя мелкодисперсного материала в разных газовых средах в низком вакууме (см. рис. 1.9, справа).

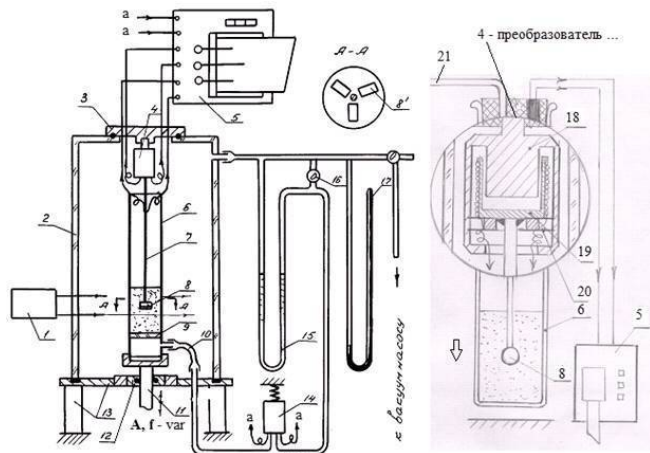


Рис 1.9 Схемы экспериментальных установок для исследования структуры вибрирующего слоя мелкодисперсного материала (слева) и его собственных колебаний (справа) при давлениях газовой среды меньше атмосферного (в низком вакууме)

1 - осветители с конденсаторами (3 шт.); 2 - прозрачный вакуумный колокол; 3 - съёмная крышка 4 - преобразователь колебаний слоя в электрические сигналы; 5 - трёхперьевой быстроиссец Н-327-3; 6 - прозрачный цилиндр; 7 - штوك; 8 - шарик-зонд (пенопласт); 8' - фотодиоды (3 шт.); 9 - ложное пористое дно; 10 - гибкий шланг; 11 - стол вибростенда; 12 - манжетное уплотнение; 13 - опорная плита; 14 - преобразователь колебаний газа в электрический сигнал; 15 - дифференциальный жидкостный манометр; 16 - байпасный кран; 17 - ртутный вакуумметр; 18 - постоянный магнит; 19 - катшка с перегородкой; 20 - плоские пружины; 21 - трубка к вакуумной системе.

Сигналы с преобразователей колебаний слоя, давления газа под слоем и фотодиодов выводили на клеммы прибора Н – 327 – 3. (С фотодиодов сигнал суммировали, увеличивали в усилителе тока и затем пре-

образовывали в

напряжение на магазине сопротивлений. На рис. 9 не показаны).

От преобразователей получали осциллограммы скорости колебаний – слоя и давления газа под слоем. Отметим, что согласно принципу своего действия, преобразователь – сейсмоприёмник формирует электрический сигнал, величина которого пропорциональна не значению смещения катушки, а скорости её смещения. Однако при определении частоты колебаний виброкипящего слоя (как и свободно насыпанного, см. в следующей записи), давления газа под слоем (в динамике) и декрементов их затухания это не вносит существенной ошибки, так как колебания и их производная по времени (скорость) идентичны по частоте и форме, [9]. Разрежение под колоколом создавали вакуум-насосом ВН – 461М и измеряли вакуумметром 17.

Результаты записей осциллограмм виброкипящих слоёв полидисперсных материалов и прохождения пузырей газа в слоях при атмосферном давлении воздуха и в низком вакууме при положительном и отрицательном статических перепадах давления газа (воздуха) на слое приведены на рисунках 1.10 – 1.12.

1.1.3 Виброкипящий слой. Собственные колебания свободно насыпанного слоя



При изучении гидродинамики вибрируемого слоя концентрата экспериментально обнаружено неизвестное ранее явление возникновения упругих свойств у свободно насыпанного слоя мелкодисперсного материала. Обусловленные этими свойствами собственные колебания слоя возникают при кратковременном вертикальном динамическом воздействии на слой и характеризуются частотой f_c и декрементом затухания ϑ_c .

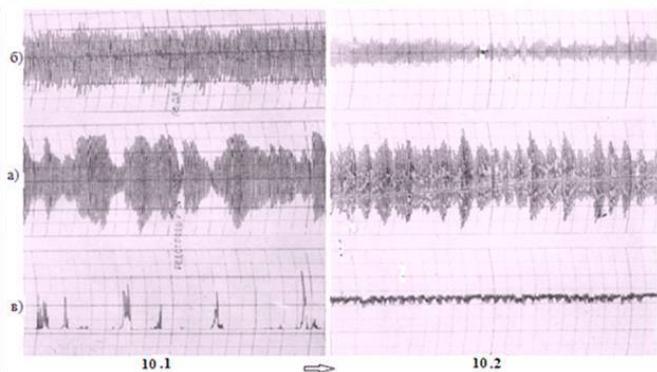


Рис 1.10 Регистрация электрических сигналов с датчиков - преобразователей колебаний слоя (а), давления газа под слоем (б) и фотодиодов (в) в вибрирующем слое полидисперсного материала (ртутно - сурьмяного флото концентрата) при разном давлении и отрицательном статическом перепаде давления газа (воздух).

1 $P = 95$ кПа. $dP_{ст} = -1,6$ кПа. $H_0 = 80$ мм. $A = 0,72$ мм. $f = 39$ Гц.

2 $P = 4,5$ кПа. $dP_{ст} = -0,6$ кПа. $H_0 = 60$ мм. $A = 0,72$ мм. $f = 42$ Гц.

Скорость диаграммной ленты - 25 мм/сек.

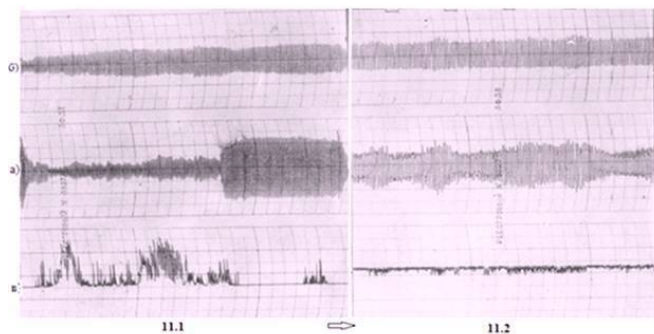


Рис 1.11 Регистрация электрических сигналов с датчиков - преобразователей колебаний слоя (а), давления газа под слоем (б) и фотодиодов (в) в вибрирующем слое полидисперсного материала (ртутно - сурьмяго флото концентрата) при разных давлениях при положительном статическом перепаде давления газа (воздух).

11.1 $P = 95$ кПа $dP_{ст} = + 0,45$ кПа $H_0 = 80$ мм $A = 0,72$ мм $f = 41$ Гц

11.2 $P = 32$ кПа $dP_{ст} = + 0,4$ кПа $H_0 = 60$ мм $A = 0,72$ мм $f = 28$ Гц

Скорость диаграммной ленты - 25 мм/сек.

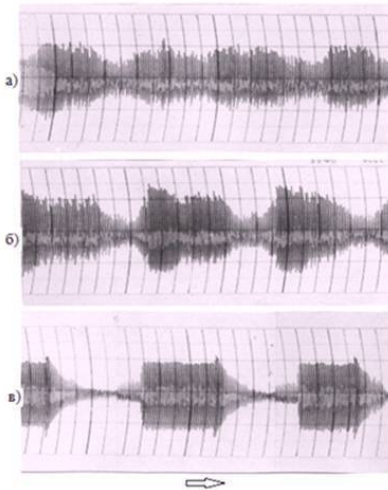


Рис.1.12 Регистрация электрических сигналов с датчиков - преобразователей колебаний вибрирующего слоя мелкодисперсных кварца (а), карбида бора (б) и ртутно-сурьмяного флотоконцентрата (в) при разных частотах вибрации и образуемых при этом статических перепадах давления газа (воздуха): для а) $f = 38$ Гц, $dP_{ст} = -0,2$ кПа; для б) $f = 43$ Гц, $dP_{ст} = +0,15$ кПа; для в) $f = 49$ Гц, $dP_{ст} = +0,3$ кПа.
 Для всех опытов: $P = 95$ кПа, $H_0 = 60$ мм; $A = 0,72$ мм.
 Скорость диаграммной ленты - 25 мм/сек.

Для их определения разработана методика, заключающаяся в получении и обработке осциллограмм скорости собственных колебаний слоя.

Установка для получения осциллограмм включала прозрачный цилиндр (что позволяло определять высоту слоя между ударами), датчик – шарик на штоке и преобразо-

ватель колебаний датчика, который изготовлен на основе сейсмоприемника, расположенного вне слоя. Электрический сигнал подавали на прибор Н-327/1. Цилиндр герметизировали и, соединив с вакуумным насосом, создавали в слое контролируемую по составу и давлению газовую среду. Схема установки приведена на рисунке 1.9. Разработаны и другие способы измерения собственных колебаний слоя, [10].

Примеры собственных колебаний свободно насыпанных слоёв полидисперсных материалов приведены и на рисунках 1.13 и 1.14.

Обработка большого числа экспериментальных данных, приведенных на рисунке 1.15, показала, что для слоев полидисперсного кварца, метацинабарита, флотоконцентрата и его огарка в воздухе, водороде и пропан – бутановой смеси частота собственных колебаний f_c в зависимости от порозности слоя ε равна:

$$f_c = 1/4H_0(1 - \varepsilon)/(1 - \varepsilon_0) \sqrt{\gamma P/\rho_0}, \text{ Гц, (1)}$$

$$(1 - \varepsilon)/(1 - \varepsilon_0) = a - b \lg P,$$

где H_0 – начальная, до ударов, высота свободно насыпанного слоя; у нас

$$H_0 = (0,03 - 0,14) \text{ м};$$

ε_0 – порозность свободно насыпанного слоя, до удара;

ε – порозность слоя текущая, перед очередным ударом;

P – давление газовой среды; измерения проводили при $P = (3,3 - 95)$ кПа;

ρ_0 – плотность свободно насыпанного слоя дисперсного материала; у нас

$\rho_0 = (800 - 2600)$ кг/м³;

γ – коэффициент политропы сжатия газа; $\gamma = 1,2 - 1,4$;

$a = 2,57$, $b = 0,284$.

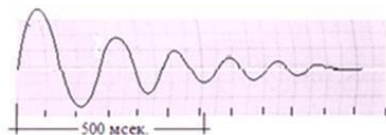
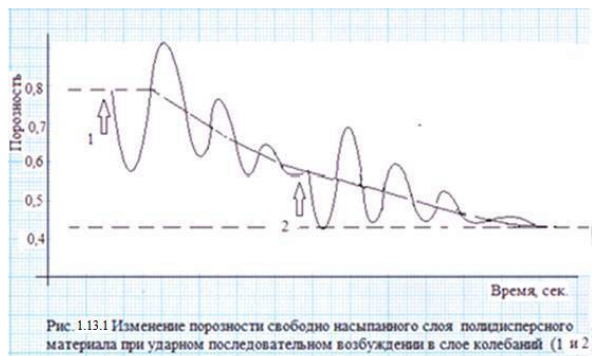


Рис.1.13.2 Осциллограмма скорости собственных колебаний слоя полидисперсного металлонабарита (порошка сульфида ртути b -модификации) высотой $H_0 = 100$ мм при давлении воздуха $P = 5,3$ кПа. Скорость движения ленты - 125 мм/сек. Частота $f_{\text{собс}} = 5,5$ Гц.

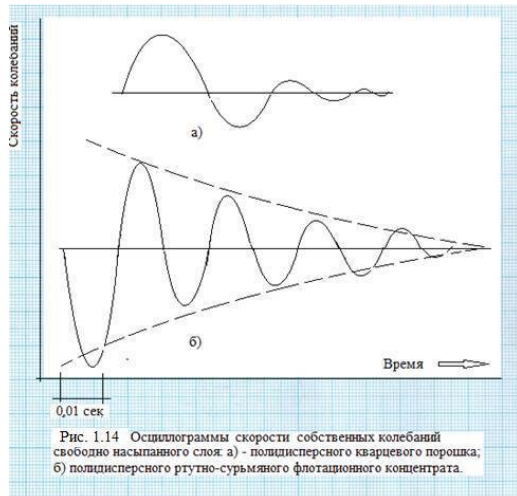


Рис. 1.14 Осциллограммы скорости собственных колебаний свободно насыпанного слоя: а) - полидисперсного кварцевого порошка; б) полидисперсного рутно-сурьмяного флотационного концентрата.

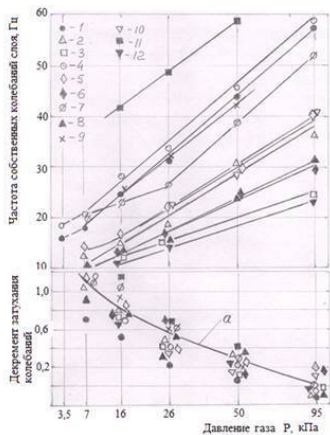


Рис. 1.15 Влияние давления газа в низком вакууме P на частоту и декремент затухания собственных колебаний слоя мелкодисперсного материала разной степени полидисперсности. По осциллограммам скорости колебаний свободно насыпанного слоя при третьем ударе слоя в шивдпре о горизонтальную поверхность. Кривая а - по уравнению (1а)
Температура - 25 - 30 С.

1, 2, 3 - флотокоцентрат-воздух, когда H_0 равны 60, 100 и 140 мм; 4, 5, 6 - флотокоцентрат - водород, когда H_0 равны 60, 100 и 140 мм; 7 - флотокоцентрат - пропан-бутан, $H_0 = 60$ мм; 8 - огарок флотокоцентра - воздух, $H_0 = 100$ мм; 9 - флотокоцентрат при температуре 300 С $H_0 = 60$ мм; 10 - кварцевый порошок - воздух, $H_0 = 75$ мм; 11, 12 - мета шивабарит- воздух при $H_0 = 30$ и 100 мм.

Декремент затухания колебаний ϑ_c в незначительной степени зависит от высоты слоя, материала частиц и рода газа и увеличивается при уменьшении давления:

$$\vartheta_c = d - c \lg P, \quad (1a)$$

где $d = 0,93$, $c = 4,68$.

Для слоёв с порозностью, меньшей 0,48, собственные колебания не зафиксированы.

Несоответствие расчёта с экспериментом не более $\pm 10\%$, рисунок 1.16.

Анализ экспериментальных данных показал, что нами обнаружено неизвестное ранее *свойство упругости у слоя дисперсного материала, которое заключается в том, что свободно насыпанный слой мелкодисперсного, преимущественно полидисперсного, материала повышенной порозности ε_0 ($0,48 < \varepsilon_0 < 0,80$), сформированный стенками, например, цилиндрического сосуда, проявляет упругость, причём модуль упругости слоя E_{cl} больше модуля упругости газа E , насыщающего слой, асимптотически приближается к нему и*

становится равным при увеличении порозности слоя до величины $\varepsilon \approx 0,80$:

$$E_{cn} = [(1 - \varepsilon_0)/(1 - \varepsilon)] * E.$$

Вследствие этого при вертикальном ударе слоя о неподвижную твёрдую поверхность в слое возникают собственные затухающие колебания. Это приводит к появлению непрерывного ряда основных частот собственных колебаний слоя. Наибольшая из этого ряда частот при постоянных, кроме порозности, параметрах слоя (H_0, ρ_0, P, γ) превышает наименьшую примерно в 1,6 раза. Опубликовано впервые в диссертационной работе [11].

Визуальные наблюдения слоя полидисперсного материала в вертикально-вибрируемом прозрачном цилиндре при давлении газа в слое, меньшем атмосферного, позволили установить четыре гидродинамических режима: виброоживление (уплотнение), сегрегацию (переход к виброкипению),

виброкипение и, при давлении, меньшем 2кПа, «послойное» виброперемещение частиц слоя. Понижение давления уменьшает (при $A = \text{const}$) частоту и относительное ускорение вибрации, когда наступает виброкипение.

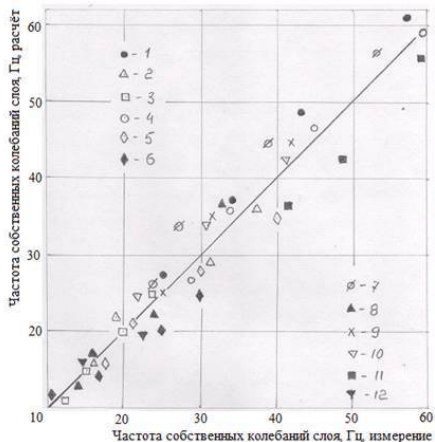


Рис.1.16 Сравнение измеренных частот собственных колебаний слоёв мелкодисперсных материалов с рассчитанными по (1) при давлениях газовых сред P , кПа: 95; 53; 27; 13,5 и 7,2.

Температура - 25 - 30 С.

- 1, 2, 3 - флотоконцентрат-воздух, когда H_0 равны 60, 100 и 140 мм;
 4, 5, 6 - флотоконцентрат - водород, когда H_0 равны 60, 100 и 140 мм;
 7 - флотоконцентрат - пропи-бутан, $H_0 = 60$ мм; 8 - огарок флотоконцентрата - воздух, $H_0 = 100$ мм; 9 - флотоконцентрат при температуре 300 С $H_0 = 60$ мм; 10 - кварцевый порошок - воздух, $H_0 = 75$ мм; 11, 12 - метавнабарит- воздух при $H_0 = 30$ и 100 мм.

Обработкой кривых, разграничивающих виброоживлённое состояние слоя от виброкипящего, получено, что при относительном ускорении вибрации $K_v \sim I$ частота вибрации для перевода слоя концентрата в режим виброкипания равна частоте собственных колебаний слоя f_c при порозности слоя $\epsilon > 0,6$.

Из экспериментальных данных также следует вывод, что положительный статический перепад в слое концентрата возникает, если частота вибрации совпадает с частотой соб-

ственных колебаний виброхлоя (рисунки 1.4 – 1.6). Давление газа, при котором существует такой перепад, определяется по формуле:

$$P = 16H_0^2 \rho_0 f_c^2 [(1 - \epsilon_0)/(1 - \epsilon_B)]^2 / \gamma ,$$

где ϵ_0 – порозность свободно насыпанного слоя,

ϵ_B – порозность слоя в состоянии виброкипения, $0,724 > \epsilon_B > 0,488$.

Максимальная величина положительного статического перепада равна:

$$\Delta P_{CT}^+_{max} = (1 - 1,3) H_0 \rho_T (1 - \epsilon_0) g.$$

Результаты, полученные при исследовании гидродинамики вибрируемого в вакууме слоя ртутно-сурьмяного концентрата, позволили объяснить особенности тепло – и массообмена в слое при его пирометаллургической переработке и были применены для выбора оптимальных условий технологии, [11].

1.1.4. Виброкипящий слой. Теплообмен между поверхностью и слоем



При определении коэффициента теплообмена использовали

нестационарный метод, в основу которого положены закономерности регулярного теплового режима, [12].

α - калориметр представлял собой медный никелированный шар,

расположенный на 25 мм от дна вертикально-вибрируемого цилиндра и жестко соединенный с герметизирующей пробкой, рисунки 1.17 – 1.19. Быстрый нагрев шара 14 в неподвижном слое осуществляли высокочастотным электромагнитным полем катушки 4, коаксиальной боковой поверхности цилиндра. Включив вибростенд с заранее установленными параметрами вибрации затем регистрировали убывающую во времени разность температур в центре охлаждаемого шара и в слое $\theta = \psi(\tau)$. Коэффициент теплообмена определяли по формуле [12]:

$$\alpha = (\tau_2 - \tau_1)^{-1} \ln[\theta(\tau_1) / \theta(\tau_2)] * C_K / (S_K * z),$$

где C_K и S_K – полная теплоёмкость и поверхность α – калориметра,

z – коэффициент, учитывающий величину градиента температуры по

сечению α – калориметра.

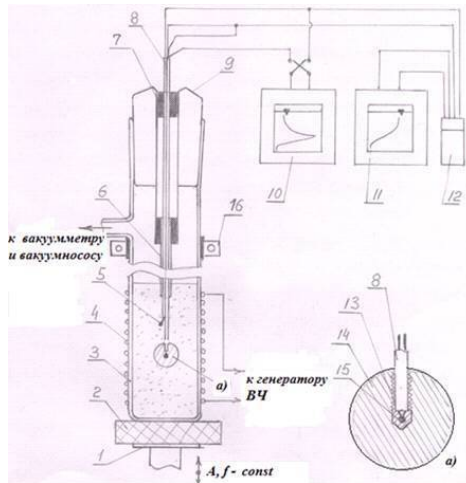


Рис. 1.17 Экспериментальная установка для исследования теплообмена между вибрируемом в низком вакууме слое дисперсного материала и греющей поверхностью ($t_0 = 35^\circ\text{C}$)

1 - стол вибростенда; 2 - текстолит; 3 - шивдримеский сосуд; 4 - катушка генератора ВЧ; 5, 15 - королек термопары; 6, 8 - алуидовая соломка-иолитор; 9 - шифовой разъем
10, 11 - потенциометры; 12 - сосуд Дьюара; 13 - уплотнитель; 14 - металлический шар
а - калориметра; 16 - приспособление для крепления шивдира к столу.

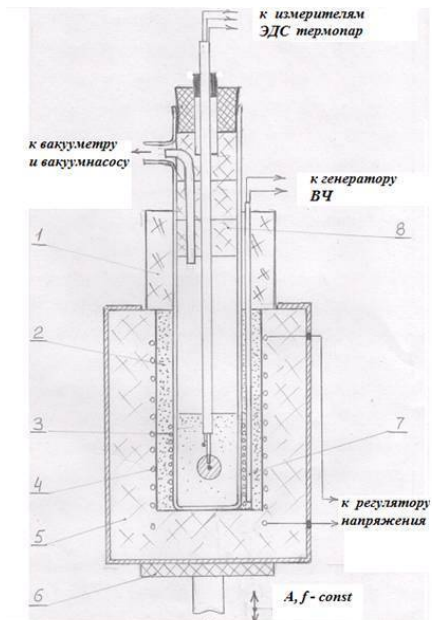


Рис 1.18 Экспериментальная установка для исследования теплообмена между вибрируемом в низком вакууме слое дисперсного материала и греющей поверхностью ($t_0 = 35\text{ C} - 450\text{ C}$)

1,8 - теплоизолятор; 2 - набивка из кварцевой крошки; 3 - катушка; 4 - нагреватель печи; 5 - теплоизоляция печи; 6 - стол вибростенда; 7 - высоковольтный изолятор.

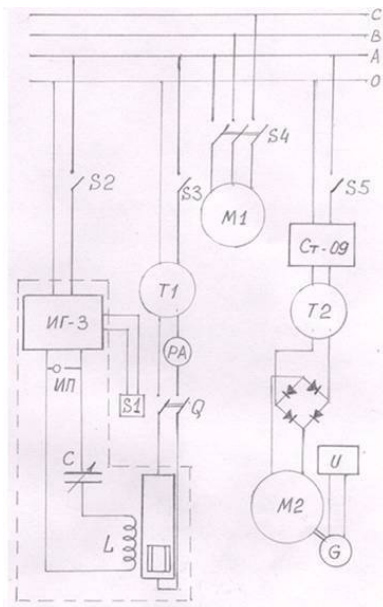


Рис. 1.19 Принципиальная электрическая схема установки для исследования теплообмена в вибрируемом в низком вакууме слое мелкодисперсного материала

М1 и М2 - двигатели вакуумнасоса и вибратора; S1 - S5 - кнопки и пускатели; РА - ваттметр; Ст-09 - стабилизатор; Т1 и Т2 - трансформаторы регулируемые; G - генератор; U, Q - частотомер и двухфазный прерыватель; ИП - искровой промежуток; ИГ - 3 - искровой генератор; C, L - ёмкость и индуктивность (катушка).

Данные по значениям коэффициента теплообмена в слое монодисперсного кварца ($\text{H}_0 = 0,06\text{ м}$, $f = 20\text{ Гц}$ и $A = 0,7-1,8\text{ мм}$ в воздухе, а также $f = 35\text{ Гц}$ и $A = 0,75\text{ мм}$ в воздухе, водороде, аргоне и пропан-бутановой смеси при $t = 35 - 40\text{ }^\circ\text{C}$) показали следующее, рисунки 1.20 и 1.21. В вакууме,

$P = (0,3 - 95,0)$ кПа, существуют условия, когда на интенсивность переноса тепла влияют противоположные факторы – степень перемешивания и прижимающее действие газовой среды, что приводит к появлению максимумов в зависимости α от P . Выход за границы действия этих факторов отмечен при $K_B > 3$:

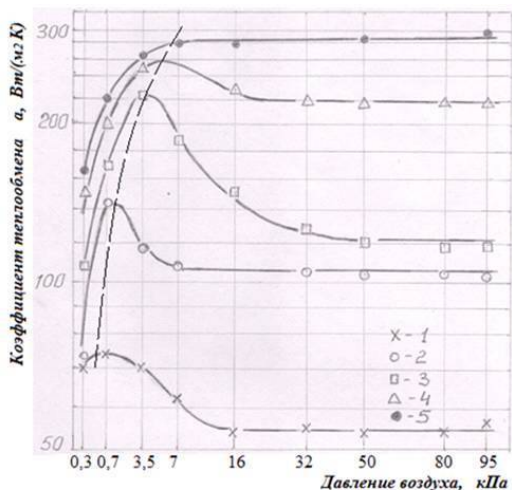


Рис. 1.20 Зависимость коэффициента теплообмена в слое кварца (200 мкм) от давления воздуха при амплитудах вибрации, мм: 1 - 0,70, 2 - 0,85, 3 - 1,15, 4 - 1,50, 5 - 1,80 и частоте вибрации - 20 Гц. Начальная высота слоя - 0,06 м; температура - 37 С.

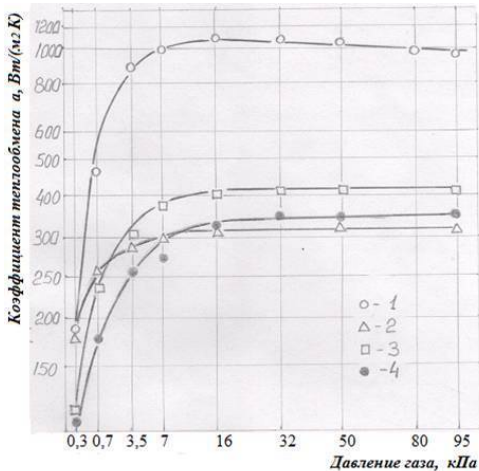


Рис.1.21 Зависимость коэффициента теплообмена в слое кварца (200 мкм) от давления водорода (1), пропан-бутановой смеси (2), воздуха (3) и аргона (4) при частоте вибрации - 35 Гц и амплитуде вибрации - 0,75 мм. Высота свободно насыпанного слоя - 0,06 м, температура - 35 - 40 С.

тогда наблюдается монотонность в изменении коэффициента теплообмена, причем α зависит, в основном, от рода и давления газа.

Для слоя полидисперсного кварца в интервале 40 – 465 °С получено, что в зависимости от давления и частоты вибрации существует область температур, при которых α достигает наибольшего значения (300– 350 °С).

Исходя из представлений пакетной теории теплопереноса и зависимости теплопроводности пакета от теплопроводности газа, разработана методика экспериментального опреде-

ления критерия Кнудсена для меж зернового пространства вибрируемого в вакууме слоя мелкодисперсного материала. С использованием данных $\alpha (P)$ для слоя мелкодисперсного кварца в различных газовых средах установлено, что размер теплопередающего газового промежутка между частицами в вибрируемом слое меньше характерного размера поры и линейно возрастает при увеличении коэффициента динамической вязкости газа. Результаты применены для объяснения особенностей теплопередачи, см. рисунок 1.22, в слое ртутно-сурьмяного концентрата при $P < 0,6 - 1,4$ к Па, [13].

Установлено (рис. 1.22), что коэффициент теплообмена в вибрируемом слое флотационного концентрата (состав – в таблице 1.1) в низком вакууме линейно зависит от отношения частоты вибрации f к частоте собственных колебаний слоя f_c , когда его порозность ε равна 0,7:

$$\alpha = \alpha_{\max} \cdot k_t (k' f/f_c + b'), \quad (2)$$

где

$$\alpha_{\max} = (70,34 Kв - 84,1) / [0,91 + 0,09(H_0/0,06)]^4, \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)},$$

$$k_t = -2,64 [(t + 273) / 310]^2 + 8,32 [(t + 273) / 310] - 4,68,$$

$$f_c = 1/4 H_0 \cdot (\gamma P / \rho_0)^{0,5}, \text{ Гц},$$

и, если f/f_c изменяется от 0,7 до 1, то $k' = 2,25$, $b' = -1,25$,

если f/f_c изменяется от 1 до 2, то $k' = -0,567$, $b' = 1,567$,

если f/f_c больше 2, то $k' = 0$, $b' = 0,433$.

Уравнение (4.1) применимо при $H_0 = 0,04 - 0,14$ м, $A = 0,8 - 1,9$ мм, $f = 20 - 32$ Гц (ускорение вибрации $Kв$ - от 3 до 8) и описывает больше 80 % опытных точек с точностью ± 20 %, рисунок 23.

Сопоставлением результатов исследований теплообмена

и гидродинамики вибрируемого слоя концентрата в вакууме установлены четыре области теплового и гидродинамического соответствия и получены уравнения для определения давлений газа, разграничивающих эти области.

Нагрев концентрата в вибрируемом слое рекомендуется проводить при положительном статическом перепаде давления газа при

$$P = 7,7H_0^2 \rho_0 f^2, \text{ Па,}$$

когда частота вибрации f примерно на 20% превышает частоту собственных: колебаний слоя. Коэффициент теплообмена при этом будет на 12,5% меньше α_{\max} в этих условиях.

В результате исследований по теплообмену концентрата и с привлечением литературных данных для других материалов получено обобщенное уравнение

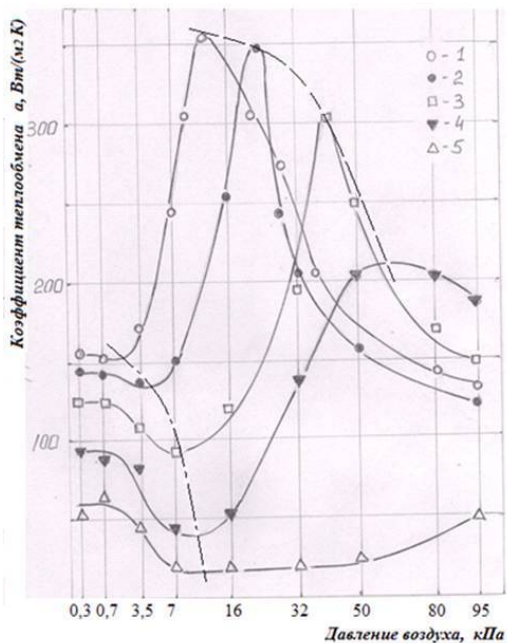


Рис 1.22 Зависимость коэффициента теплообмена в слое флотационного концентрата от давления воздуха и начальной высоты слоя, м: 1 - 0,04, 2 - 0,06, 3 - 0,08, 4 - 0,10, 5 - 0,14. Частота вибрации - 27 Гц, амплитуда - 1,9 мм. Температура - 37 С.

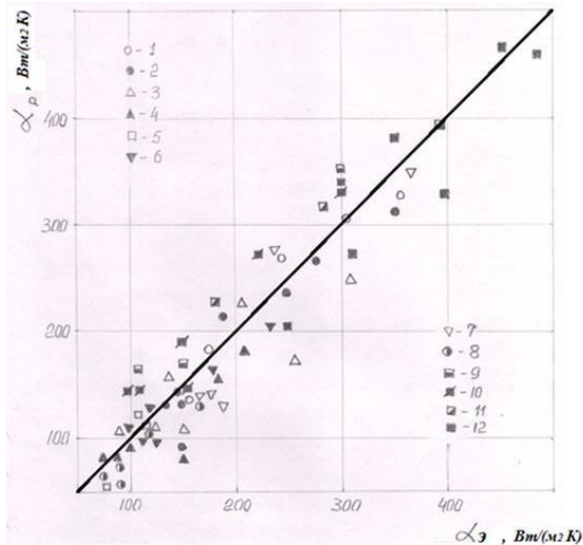


Рис.1.23 Сравнение экспериментальных значений коэффициента теплообмена с рассчитанными по формуле (4.1) для вибрируемого слоя флотационного концентрата (состав в таблице 1) при давлениях воздуха - (0,3 - 95) кПа и температуре 37 С.
 1, 2, 3, 4 - A = 1,9 мм; f = 27 Гц; начальные высоты слоя, м: 0,04, 0,06, 0,08, 0,10;
 5, 6, 7 - A = 1,9 мм; H₀ = 0,06 м; частоты вибрации, Гц: 20, 24, 28;
 8, 9, 10, 11, 12 - H₀ = 0,06 м; f = 32 Гц; амплитуды вибрации A, мм: 0,8, 1,15, 1,45, 1,75, 1,90.

для определения частоты вибрации, обеспечивающей максимальные коэффициенты тепло – и массообмена в слое:

$$f_{\text{опт}} = (n/4H_0) [(1 - \omega \varepsilon_0) / (1 - \varepsilon_0)] (\gamma P / \rho_T) / (1 - \varepsilon /), \text{ Гц, } n = 1, 2, 3 \dots$$

где ω – степень расширения слоя при $\alpha = \alpha_{\max}$ и ε' – порозность слоя с модулем упругости, равным модулю упругости газовой среды ($\varepsilon' > 0,8$).

1.1.5 Виброкипящий слой. Обсуждение результатов.



Сопоставим на одном рисунке (рис. 1.24) зависимости от давления P коэффициента теплообмена α и статического перепада давления газа (воздуха)

$\Delta P_{\text{ст}}$. Эти кривые – типичные и при их анализе можно различить четыре области характерного соответствия между гидродинамикой слоя и теплообменными процессами в нём (сравните, например, рис. 1.6 и рис. 1.22):

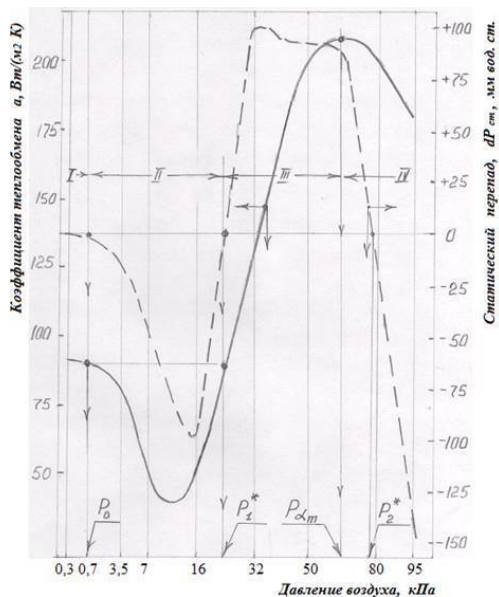


Рис.1.24 Сопоставление зависимостей коэффициента теплообмена и статического перепада от давления воздуха для вибрируемого слоя флотоконцентрата. Начальная высота слоя $H_0 = 0,10$ м, частота вибрации - 27 Гц, амплитуда - 1,9 мм. Температура - 37 С.

В области I $\Delta P_{ст} \approx 0$, давление газа меньше $P_0 \approx (0,7 - 1,4)$ кПа и, так как при этом расчётное значение $f_c \ll f$, которая обычно превышает 15 – 18 Гц, то, согласно (2), $\alpha = 0,433 \alpha_{max}$.

В области II статический перепад отрицательный, $\Delta P_{ст} < 0$, $\alpha < 0,433 \alpha_{max}$, а границы области – от P_0 до P_1^* , причём последнее определяется по формуле:

$$P^*_1 = (16H_0^2 \rho_0 f^2 / \gamma)[(1 - \epsilon_0)/(1 - \epsilon_{B1})]^2,$$

когда H_0 , ρ_0 и ϵ_0 – параметры свободно насыпанного слоя, а $\epsilon_{B1} = 0,488$.

В области III статический перепад положительный, $\Delta P_{ст} > 0$, коэффициент теплообмена увеличивается от $0,433 \alpha_{max}$ до α_{max} , а интервал давлений составляет от P^*_1 до $P_{\alpha max}$, которое примерно равно P^*_2 :

$$P^*_2 = (16H_0^2 \rho_0 f^2 / \gamma)[(1 - \epsilon_0)/(1 - \epsilon_{B2})]^2,$$

причём $\epsilon_{B2} = 0,724$; кроме этого:

$$P_{\alpha max} \approx 0,8 P^*_2.$$

В большей части области III

$$\Delta P_{ст}^+ = \Delta P_{ст max}^+.$$

Наконец, в области IV $\Delta P_{ст}^+$, быстро уменьшаясь, достигает отрицательных значений, что, как и в области II, сопровождается снижением интенсивности теплообмена.

Хотя резонансные явления возникают в широком диапазоне давлений газа,

($\Delta P_{\text{ст}}^+$ зафиксирован от P^*_1 до P^*_2), отмечен для давления воздуха до атмосферного $P \approx 95$ кПа лишь один максимум на кривой $\alpha(P)$, чему соответствует порозность слоя $\varepsilon \approx 0,7$. По – видимому, при $P < P_{\alpha \text{ max}}$, когда

$\varepsilon_B < 0,7$, степень расширения слоя и интенсивность его перемешивания недостаточны для достижения α_{max} . Наоборот, при $P > P_{\alpha \text{ max}}$, ($0,7 < \varepsilon_B < 0,724$),

происходит значительное расширение слоя, он насыщается газом и возрастает термическое сопротивление между частицами. Коэффициент теплообмена α вновь уменьшается.

Аналогичное прохождение кривой коэффициента теплообмена через максимум известно в исследованиях по кипящему слою, [9].

Список источников, использованных в п. 1.1

1. Членов В.А., Михайлов Н.В. Явление возникновения статического перепада давления газа в виброкипящем слое. Открытие / Приоритет от 04 июля 1963 г. Диплом №138.

Также: Явление возникновения статического перепада давления газа в виброкипящем слое. [Административный ресурс] <http://nplit.ru/books> .

Также: Выдержка из книги «Конюшая, «Открытия советских учёных» [Административный ресурс] <http://www.ngpedia.ru/cgi-bin/> .

2. Виброкипящий слой / В.А. Членов и Н.В. Михайлов – М.: Наука, 1972.
3. Контроль пылеулавливающих установок / Г.М. Гордон и И.П. Пейсахов – М.: Металлургия, 1978.
4. Краткий справочник химика. – М.: Химия, 1979.
5. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельчённых материалов – Л.: Химия, 1974.
6. Измерения в дисперсных системах /Б.И. Леончик и В.П. Маякин – М.:Энергия, 1971.
7. Промышленное псевдо ожигение / Д. Кунии и О. Левеншпиль – М.: Химия, 1978.
8. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Гидравлические и тепловые основы работы / М.Э. Аэров, О.М. Тодес и Д.А. Наринский – Л.: Химия, 1979.176 с.
9. Стрелков. С.Г. Введение в теорию колебаний. – М.: 1964.
10. А. с. 1497459, СССР, МКИ'^ G01 H13/00. Способ определения частоты собственных колебаний материала / А.Ф. Рыжков, М.Г. Зайцев, Г.С. Мулява, В.А. Микула, А.С. Колпаков и др. (СССР). – № 4351758/25-28; заявл. 29.12.87; опубл. 30.07.89, Бюл. № 28. – 3 с: ил.
11. Мулява Г.С. Вакуум-термическая переработка ртутно-сурьмяных концентратов в виброкипящем слое / Автореф. канд. дисс. – Орджоникидзе, – СКГМИ, – 1985.
12. Кальтман И.И., Тамарин А.И. Исследование теплопе-

реноса между вибропсевдооживленным слоем дисперсного материала и охлаждаемым в нём телом / ИФЖ, – 1969, – т.15, №4.

13. Мулява Г.С. Определение критерия Кнудсена в межзерновом пространстве вибрируемого слоя дисперсного материала в вакууме / В сб. «Процессы цветной металлургии при низких давлениях». – М.: «Наука», – 1982, стр. 20 – 24.

1.2 Сушка ртутно – сурьмяного флотоконцентрата в вибро-рослое

Известно, что при сушке мелкодисперсных материалов в виброкипящем слое при кондуктивном тепло подводе температурный градиент по высоте слоя практически отсутствует, температура материала в период постоянной скорости сушки близка температуре мокрого термометра, а переход к периоду падающей скорости наступает при влагосодержании, меньшем равновесного. Для слоя концентрата ниже показано, что сушка материала в виброкипящем слое практически завершается по истечении периода постоянной скорости процесса.

Принята следующая методика определения времени сушки концентрата в низком вакууме: продолжительность постоянного значения температуры слоя считали равной периоду сушки с постоянной скоростью и временем выхода всей влаги из слоя. Кроме того, улавливали и измеряли массу су-

хой пыли, определяя пыле вынос при интенсивном парообразовании.

Эксперименты проводили на установке, содержащей герметичную цилиндрическую камеру, окруженную защитным свинцовым блоком змеевиком, по которому прокачивалась вода заданной температуры из термостата, рисунок 1.25.

Блок с камерой закреплен на столе вибростенда с регулируемой частотой и амплитудой вибрации. Вакуумный насос с краном – натекателем на всасывающей патрубке и воздушный холодильник обеспечивали требуемое давление пара в камере. Разность температур материала и стенки камеры фиксировали, получая дифференциально-термическую кривую процесса сушки, на которой период постоянной скорости изображался в виде горизонтального участка.

Типичная диаграмма записи температуры стенки камеры $t_{ст}$ в процессе сушки и разности температур стенки камеры и материала $t_{ст} - t_M = \vartheta$ приведена на рисунке 1.26.

Результаты экспериментов и вычисленное по ним первое критическое влагосодержание $U_{кр}$, выход влаги в период постоянной скорости сушки и численное значение последней, N_c , приведены в таблице 1.2. Полученные данные – сравнительно низкое значение первого критического влагосодержания ($\approx 0,33\%$) и, соответственно, высокий выход влаги из слоя в период постоянной скорости сушки ($\approx 94\%$) позволили составить методики расчётов интенсивности испарения влаги, интенсивности пылевыделения и коэффициента

теплообмена.

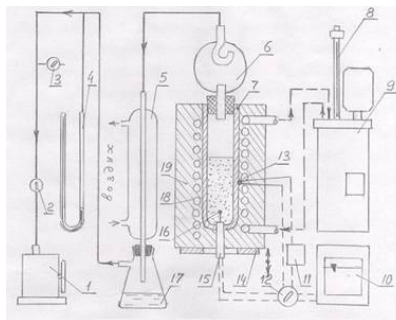


Рис. 1.25 Экспериментальная установка для исследования процесса сушки флокконцентрата в вакууме в виброкипящем слое

1 - вакуумный насос, 2, 3 - вакуумные краны, 4 - ртутный вакуумметр, 5 - конденсатор, 6 - пылеуловитель, 7 - камера, 8 - контактный термометр, 9 - термостат, 10 - потенциометр, 11 - источник регулируемого напряжения, 12 - переключатель термодар, 13 - ПТ-ХК для измерения температуры стенки, 14 - стол вибростенда, 15 - герметичный ввод-изолятор, 16 - ПТ-ХК для измерения температуры слоя, 17 - приемник конденсата, 18 - змеевик, 19 - свинцовый блок.

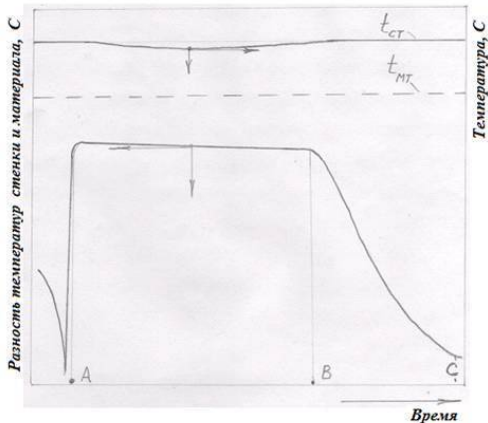


Рис. 1.26 Диаграмма записи температуры стенки камеры и разности температур стенки камеры и материала при сушке флотационного концентрата (состав - в таблице 1) в вибрирующем слое

Таблица 1.2 Результаты параллельных опытов по сушке ртутно-сурьмяного концентрата в вакууме в вибрирующем слое. $P = 70$ мм рт.ст., $H_0 = 0,06$ м, $U_0 = 6\%$, $A = 1,08$ мм, $f = 25$ Гц ($K_B = 2,7$), $t_{cr} = 60^\circ\text{C}$ ($\Delta t = 15^\circ$)

| Номера опыта | Масса материала после окончания периода постоянной скорости сушки, м, г | Масса материала после окончания периода падающей скорости сушки, м, г | Масса материала после досушки в вакуумном шкафу, м, г | Время сушки в течение периода постоянной скорости, τ_1 , час | Время сушки в течение периода падающей скорости, τ_2 , час | Разность температур стенки камеры и слоя, Δt , $^\circ\text{C}$ | Масса сухой пыли, м, г | Первое критическое влагоудаление, $U_{кр}$, % | Выход влаги в период постоянной скорости, % от исходной | Полная скорость сушки, N_c , %/мин. |
|--------------|---|---|---|---|---|---|------------------------|--|---|---------------------------------------|
| 1 | 59,12 | 58,93 | 58,90 | 0,091 | 0,019 | 11,8 | 3,18 | 0,32 | 94,7 | 1,04 |
| 2 | 58,94 | 58,73 | 58,68 | 0,0860 | 0,016 | 11,6 | 3,23 | 0,35 | 94,2 | 1,10 |
| 3 | 59,31 | 59,13 | 59,12 | 0,0884 | 0,020 | 11,5 | 3,24 | 0,31 | 94,8 | 1,07 |
| 4 | 59,40 | 59,18 | 59,16 | 0,0873 | 0,018 | 11,3 | 2,99 | 0,37 | 93,8 | 1,08 |
| 5 | 59,23 | 59,05 | 59,05 | 0,0841 | 0,021 | 11,8 | 2,86 | 0,30 | 95,0 | 1,13 |

Исследования проводили по плану, выбрав изменение шести факторов на двух уровнях. Характеристика плана экс-

периментов по исследованию процесса сушки концентрата приведена в таблице 1.3.

Согласно принятым значениям K_v и P , частота вибрации и температура стенки камеры на верхнем и нижнем уровнях составляли: $f = 30,8$ и $25,5$ Гц для

$A = 0,84$ мм и $f = 24,5$ и $20,5$ Гц для $A = 1,32$ мм; $t_{ст} = 61,6$ и $44,5$ °С для

$\Delta t = 10$ °С и $t_{ст} = 71,6$ и $54,5$ °С для $\Delta t = 20$ °С.

По опытным значениям времени в период постоянной скорости сушки, массе сухого материала в камере и пыли после сушки и действительному температурному перепаду между слоем и стенкой определяли интенсивность

испарения влаги j_v , интенсивность пыле выноса $j_{п}$ и коэффициент теплообмена при сушке $\alpha_{суш}$.

Обработка результатов на ЭВМ показала, что с коэффициентами корреляции, не меньшими $0,7$, они описываются степенными функциями:

Таблица 1.3

Характеристика плана экспериментов по исследованию процесса сушки ртутно-сурьмяного концентрата на изотермической поверхности в вибрируемом слое в вакууме

| № п/п | Характеристика | Амплитуда вибрации A , мм | Относит. ускорение вибрации K_v | Давление P , Па | Разность dt , °С ⁻¹ | Начальное влагосодержание U_0 , % | Начальная высота слоя H_0 , мм |
|-------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1 | Основной уровень | 1,08 | 2,7 | 9310 | 15 | 6,0 | 0,06 |
| 2 | Интервал варьирования | 0,24 | 0,5 | 3930 | 5 | 2,0 | 0,02 |
| 3 | Верхний уровень | 1,32 | 3,2 | 13300 | 20 | 8,0 | 0,08 |
| 4 | Нижний уровень | 0,84 | 2,2 | 5320 | 10 | 4,0 | 0,04 |

1) – Разность температур стенки камеры и мокрого термометра.

$$j_n = 8,9 \cdot 10^{-5} \sqrt{f^4 A \sqrt{P} \cdot \Delta t^3} \quad , \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$$

$$j_n = 7,5 \cdot 10^{-5} f^4 A^2 \sqrt{A \Delta t^3} \frac{H_0^{2,75}}{P} \quad , \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$$

$$\alpha = 14,7 f \sqrt{\frac{A}{H_0}} \sqrt{\frac{1}{P \Delta t}} \quad , \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$$

Приведенные зависимости использованы при решении дифференциальных уравнений процесса сушки, что позволило получить уравнение для определения времени сушки концентрата в вибровакуумной установке с учетом уноса части материала в виде пыли:

$$\tau_c = \frac{\rho_0 H_0}{1,75 f_{no}} \left[\sqrt[4]{(2,75 U_0 f_{no} + 1)^7} - 1 \right] \quad , \text{ с}$$

где ρ_0 – насыпная плотность слоя, индекс o – начальное состояние.

1.3 Оптимальные условия возгонки сульфида ртути из ртутно – сурьмяного флотоконцентрата в виброслое

При обосновании параметров вакуум-термической технологии с целью проведения процесса в оптимальных условиях выбрана модель реактора, в которой сушка, нагрев материала и его выдержка для полного удаления летучих (сульфида

ртути или киновари) проводятся на внутреннем виброконвейере при одинаковых манометрическом и вибрационных параметрах.

Греющие стенки термостатированы и по температурному режиму разделены на две зоны – в первой зоне (сушка) температура стенок на Δt $^{\circ}\text{C}$ превышает температуру материала, почти равную «точке кипения» воды; во второй зоне (нагрев слоя до «точки кипения» киновари и выдержка до полного удаления HgS) температура стенок превышает «точку кипения» киновари, принимаемую за температуру огарка, на 2 – 5 %.

Кроме того, на параметры вибрации наложены ограничения, обеспечивающие заданный пыле вынос в процессе сушки концентрата и положительный статический перепад давления газа в сухом виброслое с целью создания минимального диффузионного сопротивления. Исследование влияния гидродинамики на массообменные процессы в слое концентрата проведено методом ДТА (применявшимся для изучения процесса сушки) путем добавки в слой сухого материала мелких кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и регистрации скорости удаления влаги при разложении кристаллов.

Установлено, что при положительном статическом перепаде давления газа в слое время на удаление влаги при разложении кристаллогидрата сульфата

меди значительно (в 3 и более раз) меньше, чем при отрицательном.

Показано, что если температуру слоя флотоконцентрата в процессе обжига поддерживать равной «точке кипения» киповари, то вакуумирование приводит к незначительным потерям сурьмы (1 г/кг ртути), что позволяет не учитывать их при оптимизации процесса.

В качестве критерия оптимизации выбрана сумма удельных энергозатрат на переработку концентрата $\sum q_i$, которая включает затраты на создание вакуума, нагрев материала, тепловые потери и т.д. За аргумент оптимизации приняли давление в реакторе P , как одну из наиболее легко регулируемых величин. Для дополнительных условий: ширина полки виброжёлоба равна

начальной высоте слоя, скорость движения материала и относительное

ускорение вибрации постоянны, получены графические решения уравнения

$$d \sum q_i / dP = 0,$$

(здесь d – знак дифференциала).

Из решения следует, что для проведения процесса вакуум-термической переработки ртутно-сурьмяного концентрата с минимальными энергозатратами. (200 кВт*час/т) давление в реакторе необходимо поддерживать в два раза больше суммы давления насыщенных паров воды в холодной части конденсатора и гидравлического сопротивления

линии откачки. куда входят, кроме вакуумных трубопроводов – обогреваемые пылевая камера и циклон:

$$P_{\text{ОПТ}} = 2(P_{\text{Н}} + \Delta P_{\Gamma}).$$

Оптимальная частота вибрирования слоя равна:

$$f_{\text{ОПТ}} = [(P_{\text{ОПТ}} / 6224)^{0,5}] / [H_0 (1 - x)], \text{ Гц},$$

и оптимальная амплитуда вибрации:

$$A_{\text{ОПТ}} = 1,56 * 10^6 [K_{\text{В}} H_0^2 (1 - x)^2] / P_{\text{ОПТ}}, \text{ мм},$$

причем допустимое влагосодержание концентрата определяется из соотношения:

$$U_{0 \text{ доп}} = 11,36 [1 - (1 - x)^{2,75}] / (A_{\text{ОПТ}}^2 \Delta t), \text{ кг/кг},$$

где x – заданный пыле вынос из слоя при сушке, дол. ед.

На основании проведенных исследований и с распространением данных по интенсивности испарения киновари из слоя с малым диффузионным сопротивлением,¹⁾ на виброкипящий слой при $\Delta P_{\text{СТ}} > 0$ получены уравнения для расчета времени пребывания концентрата в реакторе при оптимальных условиях переработки.

Построены номограммы для определения времени переработки и величины пыле выноса из слоя в зависимости от исходного влагосодержания концентрата, содержания в нем киновари и относительного ускорения вибрации, если $P_{\text{опт}} = 5300$ Па (40 мм рт. ст.), $f = 24$ Гц, $H_0 = 0,04$ м и $\Delta t = 20^\circ\text{C}$. Номограммы приведены на рисунках 1.27 и 1.28.

1) – Зайцев М.Г. Вакуум-термический способ переработки ртутно-сурьмяных концентратов/ Автореф. канд. дисс. – Орджоникидзе, – СКГМИ, – 1979.

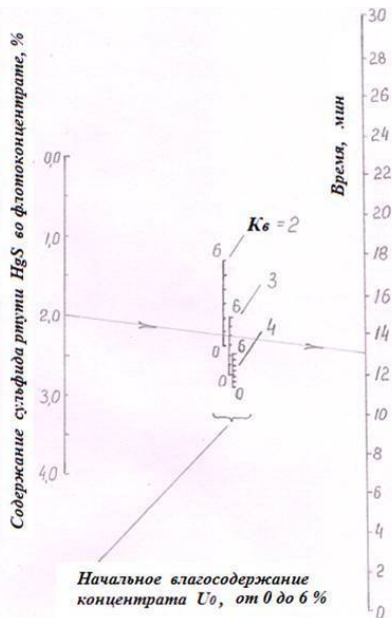


Рис.1.27 Номограмма для определения времени пребывания флотационного концентрата (содержащего летучий в вакууме сульфид ртути HgS) в вибровакuumной установке при оптимальных параметрах: $P = 5300$ Па, $f = 24$ Гц, $H_0 = 0,04$ м, $t_{or} = 450$ С, $\Delta t = 20^\circ C$



Рис.1.28 Номограмма для определения пылевинаса из слоя флотационного концентрата в вибровакuumной установке при оптимальных параметрах: $P = 5300$ Па, $f = 24$ Гц, $H_0 = 0,04$ м, $t_{op} = 450$ С, $\Delta t = 20^\circ\text{C}$

1.4 ДТА пироантимоната ртути $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$



Рис. 1.29 Здесь исследуют свойства солей ртути

Нами в 2010 году был *по новой технологии получен пироантимонат ртути*, который исследовали – нагрели со снятием Т и ДТ – кривых при медленном линейном подъёме температуры в печи.

Схема установки и схема измерений температур во времени приведены, соответственно, в частях а) и б) рисунка 1.30. Установка была изготовлена герметичной и таким образом, чтобы иметь возможность проводить нагрев образца и эталона в заданной газовой среде и конденсировать и улавливать пары ртути. На рис. а) показано, что железный блок 3 с ампулами для эталона (прокалённый кварцевый песок) и образца (пироантимонат) помещён в кварцевую пробирку 10, герметично соединённую с металлическим

корпусом 9, который сбоку снабжён отсасывающим патрубком 8. На рисунке размеры корпуса 9 и его деталей непропорционально увеличены относительно размеров печи 1.

Подъём температуры в печи осуществляли плавным увеличением напряжения от трансформатора, ползунок которого перемещался вращением оси редуктора с задаваемым и ступенчато регулируемым числом оборотов. Скорость

нагрева печи поддерживали, как правило, равной 1,5 град./мин. Система

улавливания и очистки газов от ртути, как и трансформатор, на рис. а) не

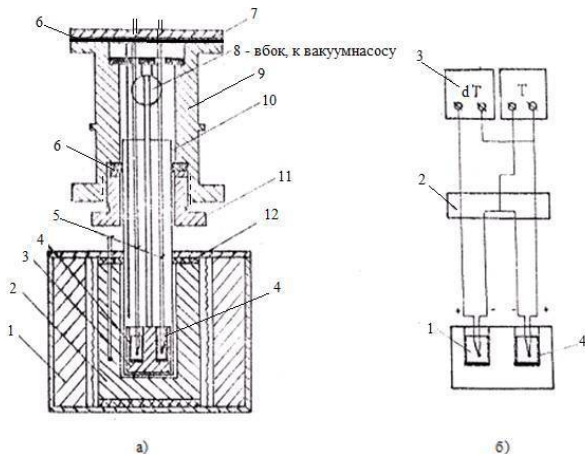


Схема нагревательной системы установки ДТА в инертной среде
 1 – муфельная печь, 2 – железный термостатирующий блок, 3 – железный блок, 4 – ампулы с образцом и эталоном, 5 – ХК-термопары, 6 – эластичная прокладка, 7 – крышка, 8 – патрубок, 9 – корпус, 10 – кварцевая пробирка, 11 – гайка, 12 – теплоизолятор.

Схема измерительной и регистрирующей систем установки ДТА в инертной среде
 1 – держатель эталона, 2 – термостатирующее устройство для холодных концов термопар, 3 – потенциометры, 4 – держатель исследуемого образца.

Рис. 1.30 Установка для проведения ДТА

показаны. Температуру в образце и эталоне измеряли термопарами ХК (диаметры проволок по 0,3 мм). В термостатирующем блоке 2 контроль

температуры осуществляли термопарой ХА, имеющей диаметр проволок по 0,6 мм. Холодные концы термопар (см. схему б) термостатировали.

Температуру холодных концов измеряли ртутным термо-

метром с точностью $\pm 0,1$ °С. Термопары включали по схеме, приведенной на рис 30.б). Разность температур в образце и эталоне после преобразования её в ЭДС измеряли микровольт метром (тип – КСП– 4М) с ценой деления шкалы 10 мкВ и диапазоном – 100 + 900 мкВ. Температуру в образце после преобразования в ЭДС измеряли потенциометром класса 0,05 с ценой деления шкалы 25 мкВ методом компенсации (на рис. б) не показан). Не скомпенсированную ЭДС измеряли микровольт метром типа КСП-4М.

Принятая схема измерения температур обеспечила чувствительность и точность метода, соответственно, не хуже $0,1$ °С и $\pm 0,15$ °С

Установку ДТА проверили по известной методике (измерили температуры кипения воды и ртути). Получили удовлетворительное схождение с табличными данными, °С: для воды, соответственно 98,4 и 98,3 для ртути – 353,5 и 353,2 (давление инертного газа – аргона в пробирке 10 уравнили с атмосферным – 715 мм рт. ст., которое поддерживали постоянным в течение измерений).

Изменение во времени температуры образца, t , °С, и разности температур эталон-образец, dt , °С, при нагреве блока с постоянной скоростью, когда образцом является

$\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, приведено на прилагаемых ниже кривых, рисунок 1.31.

При 573 °С на dt – диаграмме был зафиксирован

небольшой положительный тепловой эффект, что соответствует переходу кварца из α – модификации в β – модификацию. Затем, примерно при 705°C , появляется второй незначительный экзо эффект, который можно связать с перестройкой кристаллической структуры образца. При 726°C начинает формироваться эндо эффект, что показывает на появление и затем развитие процесса разложения пироантимоната: $2\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 4\text{Hg}_{\text{П}} + 2\text{Sb}_2\text{O}_4 + 3\text{O}_2$.

Наибольшую скорость разложения образца зафиксировали при 786°C .

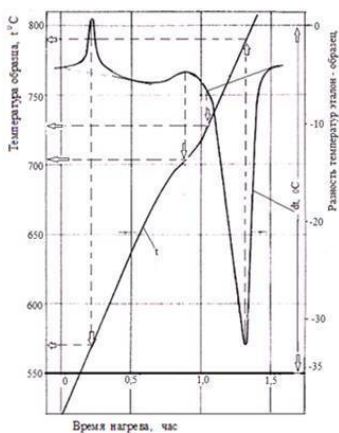


Рис. 1.31 Изменение во времени температуры образца, $t^{\circ}\text{C}$, и разности температур эталон-образец, $dt^{\circ}\text{C}$, при нагреве блока с постоянной скоростью.
Образец – Hg ; Sb ; O , эталон – кварц.

1.5 Кальцинирующий обжиг известняка в ТВП и шахтной печи. Балансы.

ТВП – трубчатая (или – барабанная) вращающаяся печь.

Обжиг известняка с целью термического разложения большей части карбоната кальция на оксид кальция и углекислый газ в настоящее время при заводах цветной металлургии, нуждающихся в извести, проводят в трубчатых вращающихся печах (ТВП) или шахтных печах (ШП). Основное различие в аппаратурном оформлении является следствием разного вида взаимодействия массы кусков известняка (затем, по мере обжига, извести) с потоком воздуха и технологических газов: в ТВП – в горизонтально пересыпающемся и продуваемом слое, в ШП – в плотном вертикально перемещаемом, также продуваемом слое.

Технологическая схема обжига известняка в шахтной печи (которая, как частный случай, включает в себя и схему обжига в трубчатой вращающейся печи) приведена ниже на рисунке 1.32, где виден порядок основных операций.

С точки зрения экономии энергии это: продувка горячего слоя извести воздухом, направляемым затем в зону горения природного газа и продувка слоя свежих (вначале холодных) порций известняка горячими технологическими газа-

ми. Утилизация тепла от обожжённой извести и технологических газов в шахтной печи выгодно отличает её от ТВП, где, хотя и существует схема противоточного движения материала и воздуха (газов), но эффективность тепло – массообменных процессов в пересыпающемся слое значительно ниже, чем в продуваемом плотном слое в ШП.

Для количественного анализа эффективности двух схем обжига известняка провели расчёты обжига известняка при условиях, приведенных ниже в таблице 1.4 сравнительных исходных данных. Исходные данные подобраны практически идентичными, а производительность агрегатов равна $1,9 \pm 0,1$ кг СаО/с [или – $(17 \pm 0,9)$ т известняка/час или – (432 ± 22) т известняка/сут].

Учтена и специфика процессов. Например, продуваемый слой ШП максимально использован для утилизации тепла от сжигания природного газа.

Результаты расчётов приведены в форме балансов масс и тепла, отнесённых к 1 кг производимого оксида кальция.

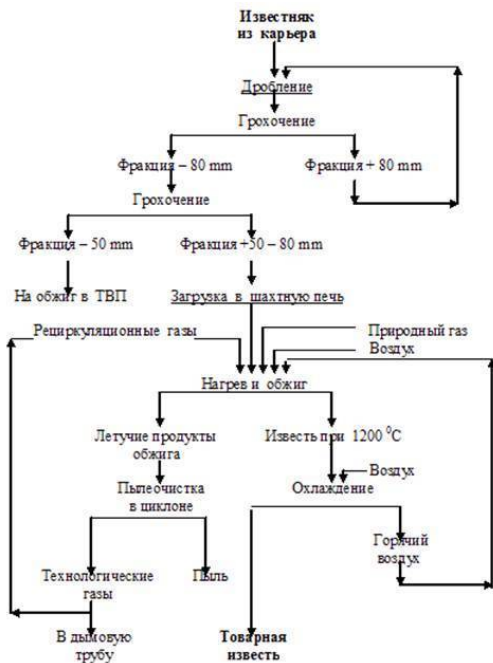


Рис. 1.32 Технологическая схема производства извести в шахтной печи

Таблица 1.4. Сравнительные исходные данные для обжига известняка в двух типах печей

| № п/п | Исходные данные для расчёта обжига известняка в ТВП | Исходные данные для расчёта обжига известняка в ШП |
|-------|---|---|
| 1 | Производительность печи по обжигаемому известняку $G_2 = 18 \text{ т/ч}$ или $2,04 \text{ кг СаО/с}$. Средняя крупность известняка – $0,035 \text{ м}$. Состав известняка, %: $(\text{СаСО}_3 + \text{MgCO}_3) = (95,0 + 1,0) = 96,0$, $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,30$, $\text{H}_2\text{O} = 2,7$. При обжиге известняка степень разложения $\text{СаСО}_3 - 82,0 \%$, степень разложения MgCO_3 равна 100% . | Производительность печи по обжигаемому известняку $G_2 = 16 \text{ т/ч}$ или $1,8 \text{ кг СаО/с}$. Средняя крупность известняка – $0,065 \text{ м}$. Состав известняка, %: $(\text{СаСО}_3 + \text{MgCO}_3) = (92,0 + 4,0) = 96,0$, $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 4,0$, влажность известняка – $0,04 \text{ кг/кг}$. При обжиге известняка степень разложения $\text{СаСО}_3 - 82,0 \%$, степень разложения MgCO_3 равна 100% . |
| 2 | Топливо – природный газ. Состав газа, %: метан (CH_4) – $93,52$, этан (C_2H_6) – $3,61$, пропан (C_3H_8) – $0,97$, диоксид углерода (CO_2) – $1,16$, азот (N_2) – $0,43$. Плотность природного газа – $0,723 \text{ г/см}^3$, его теплотворная способность – $37,09 \text{ МДж/м}^3$. Влажность газа – $d_{\text{г}} = 0,01 \text{ кг/м}^3$. Температура природного газа на входе в печь – 20°С . | Топливо – природный газ. Состав газа, %: метан (CH_4) – $93,52$, этан (C_2H_6) – $3,61$, пропан (C_3H_8) – $0,97$, диоксид углерода (CO_2) – $1,16$, азот (N_2) – $0,43$. Плотность природного газа – $0,723 \text{ г/см}^3$, его теплотворная способность – $37,09 \text{ МДж/м}^3$. Влажность газа – $d_{\text{г}} = 0,01 \text{ кг/м}^3$. Температура природного газа на входе в печь – 20°С . |
| 3 | Коэффициент избытка воздуха при сжигании газа $1,18$. Влажность воздуха – $d_{\text{в}} = 0,01 \text{ кг/м}^3$. Температура окружающего воздуха – 20°С . | Коэффициент избытка воздуха при сжигании газа $1,20$. Влажность воздуха – $d_{\text{в}} = 0,01 \text{ кг/м}^3$. Температура окружающего воздуха на входе в печь – 20°С . |
| 4 | Температура технологических газов на выходе из печи – 720°С , извести – 880°С . Пыле вынос из печи – 6% от расхода обжигаемого известняка или $1,08 \text{ т/час}$. Состав пыли соответствует составу известняка. Температура пыли на выходе из печи – 720°С . | Температура технологических газов на выходе из печи – 300°С . Пыле вынос из печи – 2% от расхода обжигаемого известняка. Состав пыли соответствует составу известняка. Температура пыли на выходе из печи – 300°С . Температура извести на выходе из печи рассчитывается. |
| 5 | Химический недожог топлива – 3% . | Химический недожог топлива – 3% . |
| 6 | Геометрические размеры трубчатой печи: длина $L = 70 \text{ м}$, внутренний диаметр $D = 3,6 \text{ м}$, толщина футеровки (шамот) – $0,3 \text{ м}$, толщина асбеста между шамотом и корпусом печи – $0,01 \text{ м}$, толщина стального корпуса – $0,016 \text{ м}$. Угол наклона корпуса печи к горизонту – $2^\circ 15'$, число оборотов печи в минуту – $1,3$. | Геометрические размеры шахтной печи: высота – $H = 24 \text{ м}$, внутренний диаметр – $D = 4,0 \text{ м}$, толщина футеровки (шамот) – $0,3 \text{ м}$, толщина асбеста между шамотом и корпусом печи – $0,01 \text{ м}$, толщина стального корпуса – $0,016 \text{ м}$. Гидравлическое сопротивление слоя загрузки высотой $8,2 \text{ м}$ работающей печи – 4000 Па . Распределение дутья (воздух): 60% – на центральную горелку в низу печи, остальное на периферийные горелки. |

Как видно из данных в таблицах 1.5 и 1.6, удельный расход природного газа на процесс в шахтной печи почти в два раза меньше, чем в трубчатой печи. Отсюда и соответствующая разница в нагрузках на агрегаты по воздуху.

«Правильное» аппаратное оформление кальцинации известняка (обжиг в ШП) почти в два раза снижает выброс в атмосферу технологических газов и в два раза уменьшает пыле вынос.

Правда, проведение обжига в ТВП имеет свои преимущества в сравнении с обжигом известняка в ШП: на порядок проще система контроля и автоматизации, значительно больше межремонтный срок эксплуатации ТВП и сопутству-

ющих агрегатов. В трубчатой печи также значительно меньше риск образования настывлей.

Таблица 1.5 Материальный баланс процесса обжига известняка в трубчатой печи

| Приход | Kg/kg CaO | % | Расход | Kg/kg CaO | % |
|---|--------------|-------|---|--------------|-------|
| 1. Сухое технологическое сырьё $m_{н.с.}$ | 2,417 | 33,43 | 1. Жжёная известь $m_{н.к.}$ | 1,432 | 19,80 |
| 2. Влага сырья, топлива и воздуха $m_{H_2O} = m_{H_2O}^{сыр} + b(d_n + d_n^* v_n)$ | 0,093 | 1,29 | 2. Пыле унос $m_{п.у.}$ | 0,147 | 2,03 |
| 3. Топливо $m_n = \rho_n^* b$ | 0,217 | 3,00 | 3. Отходящие газы $m_{г.з.} = m_{CO_2}^{рас} + m_{H_2O}^{рас} + b \sum \rho_i^* v_i$ | 5,632 | 74,29 |
| 4. Воздух $m_a = 1,293b v_a$ | 4,504 | 62,29 | | | |
| Итого: | 7,231 | 100,0 | Итого: | 7,211 | 99,72 |

Таблица 1.6 Материальный баланс процесса обжига известняка в шахтной печи

| Приход | Kg/kg CaO | % | Расход | Kg/kg CaO | % |
|---|--------------|-------|---|--------------|--------|
| 1. Сухое технологическое сырьё $m_{н.с.}$ | 2,42 | 46,54 | 1. Жжёная известь $m_{н.к.}$ | 1,533 | 29,48 |
| 2. Влага сырья, топлива и воздуха $m_{H_2O} = m_{H_2O}^{сыр} + b(d_n + d_n^* v_n)$ | 0,30 | 5,77 | 2. Пыле унос $m_{п.у.}$ | 0,05 | 0,96 |
| 3. Топливо $m_n = \rho_n^* b$ | 0,115 | 2,21 | 3. Отходящие газы $m_{г.з.} = m_{CO_2}^{рас} + m_{H_2O}^{рас} + b \sum \rho_i^* v_i$ | 3,637 | 69,95 |
| 4. Воздух $m_a = 1,293b v_a$ | 2,365 | 45,48 | | | |
| Итого: | 5,200 | 100,0 | Итого: | 5,220 | 100,39 |

1.6 Окислительная плавка медного сульфидного концен-

трата

с добавкой шлакового

В основе известных пирометаллургических процессов получения меди обжигом и плавкой сульфидных медных концентратов лежат реакции окисления в них кислородом высших сульфидов меди и железа (халькопирита, пирита). Это позволяет получить дополнительную теплоту и, подняв температуру шихты, перевести её в жидкое состояние. Последнее даёт возможность сформировать из образующихся низших сульфидов меди и железа штейн, выделив затем его из шлаковой фазы.

Большую роль в этих процессах играет дозирование кислорода, наличие в шихте горючей (элементной) серы от диссоциации высших сульфидов и, затем, после формирования и перехода в жидкое состояние всей технологической массы – её вязкость. Точнее – наличие в системе тугоплавких соединений. С ростом массовой доли в шихте таких соединений (магнетита), а, следовательно, вязкости, ухудшается коалесценция жидких сульфидов и растут потери со шлаком меди и растворённых в её соединениях золота и серебра.

Граничное содержание меди в шлаке, когда он переходит в разряд «отвальный», с течением времени меняется и, очевидно, определяется экономическими показателями в регионе в данный момент времени. Как правило, эта граница постепенно снижается и сегодня шлаки из «старых» отвалов

с массовой долей меди (0,8 – 1,0)% вовлекают в переработку.

Известное производство переработкой таких шлаков измельчением, флотацией и затем плавкой получаемого шлакового концентрата в основном металлургическом переделе в смеси с рудным концентратом позволяет говорить о пирометаллургии техногенной сульфидной меди.

Особенности такой пирометаллургии рассмотрены в настоящей части предлагаемой работы.

1.6.1. Технологическая схема производства меди

Схема производства меди пирометаллургическим способом – окислительной плавкой в отражательной печи и (или) обжигом в печах КФП медных сульфидных концентратов с вовлечением в переработку лежалых (отвальных, конвертерных) шлаков, приведена на рисунке 1.33.

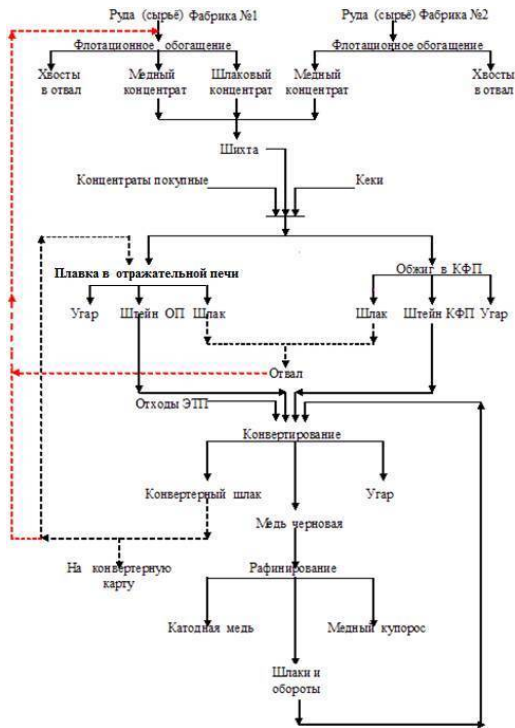


Рис. 1.33 Технологическая схема получения меди из концентратов

с вовлечением в переработку шлаков, содержащих Cu 0,8-1,2 %; с учётом представлений о процессе в [1]

1.6.2 Известные способы переработки медных сульфидных концентратов и потери меди и драгоценных металлов со

шлаками.

Рассмотрим ряд способов переработки медных сульфидных концентратов, близких к практическому применению, или – уже реализованных на практике.

В [2] предложено проводить сульфатизирующий обжиг медных концентратов при $(500 - 600) ^\circ\text{C}$ в течение $(90 - 180)$ мин и затем выщелачивать огарок раствором серной кислоты или водой с отделением кека и фильтрата. Из последнего электролизом выделяют медь, а кек шихтуют с окислителем и хлоридами щелочных и щёлочноземельных металлов, проводят термообработку при $(450 - 550) ^\circ\text{C}$, полученный спёк выщелачивают раствором соляной кислоты и из полученного фильтрата выделяют сорбцией благородные металлы.

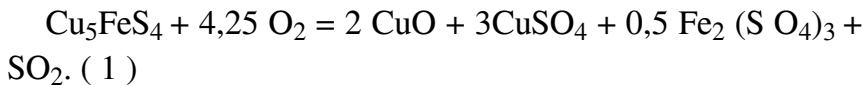
Недостатком этого способа является предложение использовать для выщелачивания меди серную кислоту, что переведёт в раствор значительные (до 15 г/л) массовые доли железа (III), а это усложнит процесс электролиза. Не указаны режимы выщелачивания. Спекание кека с хлоридами металлов приведёт к одновременной хлорид возгонке токсичных элементов из концентрата (например, мышьяка).

Известен и нашёл практическое применение процесс переработки медных концентратов смешиванием их с кварцевым флюсом и плавкой шихты с получением штейна и шлака, которые разделяют, штейн конвертируют, а шлак направляют в отвал, см. например [3].

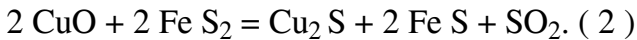
В настоящее время также реализован способ переработки концентратов медных сульфидных руд с добавлением шлаковых медьсодержащих концентратов и плавлением их с флюсом. Способ включает добавление в шихту шлаковых сульфидных медь-содержащих концентратов, полученных флотационным обогащением техногенных промпродуктов – медьсодержащих шлаков с исходным содержанием меди (0,8 – 1,2) %, [4], см выше, п.1.6.1.

Однако, как удалось установить, минералогический анализ шлаковых концентратов показывает на наличие в них преимущественно следующих форм меди: низшего сульфида – халькозина (Cu_2S) и высших: ковеллина (CuS), халькопирита (CuFeS_2) и борнита (Cu_5FeS_4) с примерным соотношением по меди 1 : 1 : 2.

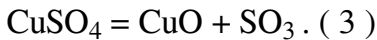
При окислительной плавке шихты по [3], например в условиях малоподвижного слоя в отражательной печи, первичные сульфиды меди и железа, как и халькопирит, при дальнейшем нагревании становятся основой штейна. Из данных термодинамических расчётов следует, что с наибольшей вероятностью будет подвержен сульфатизирующему обжигу в этих условиях лишь борнит, например:



При (400– 600) °С оксид меди CuO, продукт реакции (1), сульфидизируется пиритом, содержащемся в концентрате сульфидных руд:



При температурах (640-770) °С, когда уже значительно израсходуется пирит, разлагается сульфат меди окислившегося борнита с образованием «вторичного» оксида меди:



Часть этого оксида меди при температурах 700 °С и более легко формирует растворимые в шлаке ферриты меди, например CuO*Fe₂O₃, что является причиной повышенных потерь меди с железистыми шлаками медного производства, когда совместно с рудным, перерабатывается и шлаковый концентрат.

Второй причиной потерь меди (и, соответственно, золота и серебра) со шлаками по этому способу, по нашему мнению, является их повышенная вязкость, причиной чего служит добавление в них тугоплавкого магнетита

($t_{\text{пл}} = 1520$ °С), присутствующего в шлаковых концентратах в количестве (12 -15)%. Стремление снизить вязкость шлаков потребует увеличения температуры в печи и, следовательно, приведёт к повышенному расходу природного га-

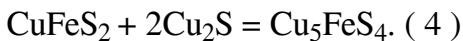
за. Косвенно это также может привести к уменьшению межремонтного срока эксплуатации печи.

1.6.3 Минералогический анализ сульфидных медных концентратов и металлургических шлаков. Рациональный состав концентратов

В процессе металлургического передела медных руд в шлаках остается некоторое количество меди. В настоящее время часть этой меди с извлечением до (65 – 70) % переводят флотационным обогащением в шлаковый концентрат с содержанием металла 14-18 %, [5, 6]. При содержании меди в отвальных шлаках (0,8 – 1,2) %, что характерно при разработке "старых" отвалов, получают относительно высокие показатели флотационного процесса.

В работе [7] приводятся результаты минералого-геохимических исследований шлаков и их концентратов, полученных при производстве меди из полиметаллической руды одного из месторождений Средней Азии, выявлены минеральные формы нахождения медьсодержащих соединений в них и установлены количественные соотношения. В настоящей главе, основываясь на материалах [7] и с привлечением других данных, исследован переход сульфидов меди из рудных форм в шлаковые и предложен возможный механизм такого перехода.

Рациональные составы рудного и шлакового концентратов показывают (см. таблицу 1.7), что при примерно одинаковых массовых долях меди в концентратах, минеральные формы нахождения их различны по количественному составу. В первую очередь обращает на себя внимание то, что в рудном концентрате относительно высокое содержание халькопирита (28,1%) в то время как для шлакового концентрата характерен борнит (почти 15 % при содержании борнита в рудном концентрате всего 1,26%). В аншлифах проб шлакового концентрата хорошо видно (см. рисунок 1.34), что в сформированных медно-шлаковых включениях тесно соседствуют халькопирит и борнит. Это, как и уменьшение халькопирита в шлаковом концентрате (табл. 1.7), говорит о том, что возможным продуцентом борнита в шлаке является металлургическая реакция с участием халькопирита и сульфидной формы меди в штейне. Например:



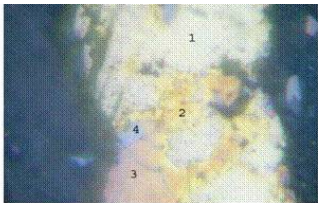
Подробный минералогический анализ проб рудного и шлакового концентратов, а также шлака, позволил составить таблицу минеральных составов этих продуктов (таблица 8). Отметим близкое совпадение данных этой таблицы с рациональными составами рудного и шлакового концентратов, полученных химическим и фазовым анализами, табл. 1.7.

Таблица 1.7

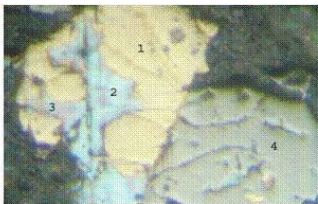
Рациональные составы медных концентратов

| Рудный концентрат | Компо- ненты | Материалы | | | | | | | | | | Всего: | | | |
|-------------------|--------------------------------|----------------|--------------------|--------------------------|---------------|--------------|-------------|-------------|------------------|----------------------------|------------------|----------|------------------|--------------|---------------|
| | | Cu свод.оц. | CuFeS ₂ | Cu; *FeS ₄ | 2CuS+ 3CuS | FeS; | ZnS | PbS | FeO _x | 2FeO* *SiO ₂ | SiO ₂ | | Пустая порода | | |
| | Cu | 0,27 | 9,76 | 0,80 | 3,97 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 14,8 |
| | Fe | - | 8,50 | 0,14 | - | 10,3 | - | - | - | - | - | - | - | - | 23,0 |
| | Zn | - | - | - | - | - | 1,04 | - | - | - | - | - | - | - | 1,04 |
| | Pb | - | - | - | - | - | - | 0,84 | - | - | - | - | - | - | 0,84 |
| | S | - | 9,83 | 0,32 | 1,43 | 11,78 | 0,57 | 0,12 | - | - | - | - | - | - | 24,05 |
| | O ₂ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,55 |
| | SiO ₂ | - | - | - | - | - | - | - | - | 11,00 | - | - | - | - | 11,00 |
| | CaO | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,00 |
| | Al ₂ O ₃ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 5,00 |
| | Прочие | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 10,52 |
| | Итого | 0,27 | 28,09 | 1,36 | 5,40 | 22,08 | 1,61 | 0,96 | 5,61 | 11,00 | - | - | - | 23,72 | 100,00 |

| Шлаковый концентрат | Компо- ненты | Материалы | | | | | | | | | | Всего: | | | |
|---------------------|--------------------------------|----------------|--------------------|--------------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|------------------|----------------------------|------------------|----------|------------------|--------------|---------------|
| | | Cu свод.оц. | CuFeS ₂ | Cu; *FeS ₄ | 2CuS+ 3CuS | FeS; | ZnS | PbS | FeO _x | 2FeO* *SiO ₂ | SiO ₂ | | Пустая порода | | |
| | Cu | 0,91 | 3,92 | 9,47 | 4,31 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 18,61 |
| | Fe | - | 3,45 | 1,67 | - | 2,05 | - | - | 9,58 | 15,95 | - | - | - | - | 32,70 |
| | Zn | - | - | - | - | - | 1,15 | - | - | - | - | - | - | - | 1,15 |
| | Pb | - | - | - | - | - | - | 1,10 | - | - | - | - | - | - | 1,10 |
| | S | - | 3,94 | 3,82 | 2,11 | 2,35 | 0,58 | 0,16 | - | - | - | - | - | - | 12,96 |
| | O ₂ | - | - | - | - | - | - | - | 3,66 | 4,58 | - | - | - | - | 8,24 |
| | SiO ₂ | - | - | - | - | - | - | - | 6,68 | - | - | - | - | - | 6,68 |
| | CaO | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 7,80 |
| | Al ₂ O ₃ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,50 |
| | Прочие | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 4,24 |
| | Итого | 0,91 | 11,31 | 14,96 | 6,42 | 4,40 | 1,73 | 1,26 | 13,24 | 27,50 | - | - | - | 18,59 | 100,00 |



Срастание пирита, халькопирита и вторичных сульфидов меди в концентрате шлака. Аншлиф 5^я. Увел. 1300^х. н.к. П. 1-пирит, 2-халькопирит, 3-борнит, 4-халькозин с примесью ювеллина



Срастание сульфидов меди с магнетитом в концентрате шлака. Аншлиф 5^я. Увел. 1300^х. н.к. П. 1-халькопирит, 2-халькозин, 3-борнит, 4-магнетит

Рис. 1.34 Аншлифы шлакового концентрата , [7]

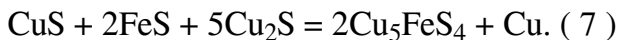
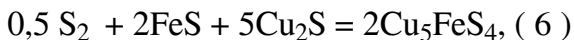
Таблица 1.8

Минеральные составы медного сульфидного рудного концентрата, шлака после его переработки и шлакового концентрата, полученного флотационным способом.

| Группа минералов | Минералы | Рудн. конц. | Шлак | Шлак конц. | Химическая формула минерала |
|-------------------------------|---|-------------|------|-------------------------------------|---|
| Главные рудные минералы | медь металлическая | 0,2 | 0,1 | 0,7 | Cu |
| | халькопирит | 25 | 1,9 | 9,1 | Cu Fe S ₂ |
| | борнит | 1 | 0,9 | 11 | Cu ₅ Fe S ₄ |
| | халькозин | 2 | 0,2 | 5 | Cu ₂ S |
| | ковеллин | 3 | - | | Cu S |
| Сопутствующие рудные минералы | пирит | 34,3 | - | 5,2 | Fe S ₂ |
| | пирротин | - | 0,5 | езн. | Fe ₇₋₈ S (Fe ₆ S ₇ ; до Fe ₁₁ S ₁₂) |
| | сфалерит | 1,5 | 1 | 1,3 | Zn S |
| | галенит | 1 | 0,3 | 0,7 | Pb S |
| | блеклая руда | незн. | | незн. | (Cu,Ag) ₁₀ (Fe,Zn,Cu,Hg,Cd,Mn) ₂ * |
| | висмутин | | | | *(Sb,As) ₄ S ₁₃ |
| | молибденит | незн. | | | Bi ₂ S ₃ |
| | золото самородное железо металлическое | - | 0,1 | незн. | Mo S ₂ Au (Ag) Fe |
| магнетит | 9,5 | 12 | 16 | FeO* Fe ₂ O ₃ | |
| Минералы вмещающих пород | кварц | 3 | | - | SiO ₂ |
| | кап. полевоы шпат | 1,5 | | 2,5 | K ₂ O Al ₂ O ₃ 6SiO ₂ (100-n) NaAlSi ₃ O ₈ * +nCaAl ₂ Si ₂ O ₈ |
| | плаггиоклаз | 3,4 | | 5 | K ₂ O 3Al ₂ O ₃ 6SiO ₂ *2H ₂ O |
| | серицит | 5 | | 6 | (Mg,Fe) ₂ A[AlSi ₃ O ₁₀]* *[OH] ₂ |
| | хлорит | 5 | | 5 | Ca ₂ Na(Mg,Fe) ₄ * *(Al,Fe)[(Si,Al) ₄ O ₁₁] ₂ * *[OH] ₂ |
| | роговая обманка | 2,4 | | | |
| Составляющая шлаков | кальцит | 1,5 | | 0,5 | CaCO ₃ |
| | гипс | 0,7 | | - | CaSO ₄ 2H ₂ O |
| | силикатная часть шлаков | - | 82 | 31 | сплав железа с кремнием и примесь оксидов Al, Ca, Mg, K, Na |
| ИТОГО: | | 100 | 100 | 100 | |

Таким образом, возможен механизм образования борнита в шлаках металлургической плавки рудного концентрата, содержащего преимущественно высшие сульфиды меди, по

реакции (1). Хотя, могут протекать и реакции:



Наибольшую вероятность прохождения одной из выше-приведенных реакций могут определить термодинамические расчёты. Результаты, приведенные в таблице 1.9 показывают, что в интервале 673 – 1073 К наиболее вероятно протекание реакции (6).

Таблица 1.9

Термодинамические расчёты вероятных реакций образования борнита при формировании шлака в период плавки медных сульфидных концентратов

| Реакция | Изобарно – изотермический потенциал, кДж/моль | $Z^{\circ}_{T_1}$ при 400°C | $Z^{\circ}_{T_1}$ при 600°C | $Z^{\circ}_{T_1}$ при 800°C |
|---|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $\text{CuFeS}_2 + 2\text{Cu}_2\text{S} =$ $= \text{Cu}_7\text{FeS}_4$ | $Z^{\circ}_{T_1} = -352 + 0,024T$ | -336 | -331 | -326 |
| $\text{CuS} + \text{FeS} + 2\text{Cu}_2\text{S} =$ $= \text{Cu}_5\text{FeS}_4$ | $Z^{\circ}_{T_1} = -386 + 0,0073T$ | -381 | -380 | -387 |
| $0,5 \text{ S}_2 + 2\text{FeS} + 5\text{Cu}_2\text{S} =$ $= 2\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ | $Z^{\circ}_{T_1} = -1022 + 0,116T$ | -944 | -921 | -898 |
| $\text{CuS} + 2\text{FeS} + 5\text{Cu}_2\text{S} =$ $= 2\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{Cu}$ | $Z^{\circ}_{T_1} = -905 + 0,036T$ | -881 | -874 | -866 |

Однако, интерполяция Z°_T в сторону роста температур приводит к тому, что при 1473 К (1200 °С) и выше наиболее вероятным становится протекание реакции (7), где из сульфидов меди и железа образуется, кроме борнита, металлическая медь, смотрите рисунок 1.35.



Азшиф 5^а. Увел. 1300^х. ник. П. 1-медь самородная, 2-борнит-халькозиновый агрегат, 3-магнетит.

Рис.1.35 Металлическая медь в борнит-халькозиновом агрегате концентрата шлака. Азшифы шлакового концентрата, [7]

1.6.4. Результаты совместных плавов рудного и шлакового концентратов

Прямая переработка рудного концентрата в смеси со шлаковым приводит к росту потерь меди с «вторичными шлаками». Это хорошо видно по результатам плавов, приведенных на рисунке 1.36.

С увеличением массовой доли шлакового концентрата в общей с рудным концентратом шихте увеличивается в ней и массовая доля высшего сульфида – борнита, протекает его сульфатизация, затем разложение сульфата меди с образованием вторичного оксида меди и, как следствие, растут потери со шлаком плавки меди и драгметаллов.

1.6.5. Окисление и сульфатизация низших сульфидов ме-

ди и железа

Низшие сульфиды меди и железа, это: халькозин Cu_2S , пирротин FeS и штейн $\text{Cu}_4\text{FeS}_3 = 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$, как сумма двух низших сульфидов разных металлов. Термодинамические расчёты реакций окисления и сульфатизации низших сульфидов приведены ниже, таблицы 1.10 и 1.11.

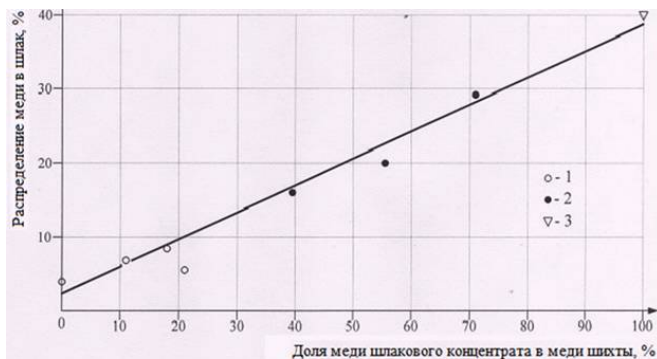


Рис. 1.36 Зависимость распределения меди в шлак от доли меди шлакового концентрата в меди шихты

1 - данные промышленных испытаний; 2 - лабораторный эксперимент; 3 - предполагаемые потери меди (расчёт) при плавлении только шлакового концентрата в смеси с кварцем.

Из таблицы 1.10 видно, что (кроме реакции окисления S_8) изобарно-изотермические потенциалы **реакций окисления** серы и низших сульфидов меди и железа примерно равны:

$$Z^0_{\text{T окисления}} = -600 + 0,1T, \text{ кДж/(моль исх.)}$$

Сравнивая соответствующие данные таблиц 1.10 и 1.9, получим, что для низших сульфидов:

$$\text{для халькозина } \Delta Z = Z^0_{\text{T сульфатизации}} - Z^0_{\text{T окисления}} = -725 + 0,67T, < 0 \text{ до } 810^{\circ}\text{C.}$$

$$\text{а для пирротина } \Delta Z = Z^0_{\text{T сульфатизации}} - Z^0_{\text{T окисления}} = -227 + 0,26T, < 0 \text{ до } 600^{\circ}\text{C.}$$

Как следует из полученных данных, примерно до 700°C для низших сульфидов более вероятно протекание реакций сульфатизации.

Для полной сульфатизации низших сульфидов, что видно из уравнения первой реакции, приведенной в таблице 1.11, к сульфиду иногда необходимо добавление сернистого газа.

Таблица 1.10

Зависимость от температуры изобарно-изотермического потенциала **реакций окисления серы** и низших сульфидов меди и железа, Z°_T , кДж/(моль иск.)

| № п/п | Реакция | Изобарно – изотермический потенциал Z°_T | Z°_T при 400°C | Z°_T при 600°C | Z°_T при 800°C |
|-----------|--------------------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Сера | | | | | |
| 1 | $S_2 + 2O_2 = 2SO_2$ | $Z^{\circ}_T = -721 + 0,14T$ | -625 | -597 | -569 |
| 2 | $S_8 + 8O_2 = 8SO_2$ | $Z^{\circ}_T = -2477 + 0,1T$ | -2410 | -2390 | -2370 |
| Халькозин | | | | | |
| 3 | $Cu_2S + 1,5O_2 = Cu_2O + SO_2$ | $Z^{\circ}_T = -550 + 0,088T$ | -491 | -473 | -456 |
| 4 | $Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2$ | $Z^{\circ}_T = -700 + 0,20T$ | -567 | -528 | -489 |
| Пирротин | | | | | |
| 5 | $FeS + 1,5O_2 = FeO + SO_2$ | $Z^{\circ}_T = -461 + 0,06T$ | -421 | -410 | -398 |
| 6 | $FeS + 1,67O_2 = 0,33Fe_3O_4 + SO_2$ | $Z^{\circ}_T = -569 + 0,10T$ | -500 | -479 | -458 |
| 7 | $FeS + 1,75O_2 = 0,5Fe_2O_3 + SO_2$ | $Z^{\circ}_T = -608 + 0,13T$ | -522 | -497 | -472 |

Таблица 1.11

Зависимость от температуры изобарно-изотермического потенциала **реакций сульфатизации низших сульфидов** меди и железа, Z°_T , кДж/(моль иск.)

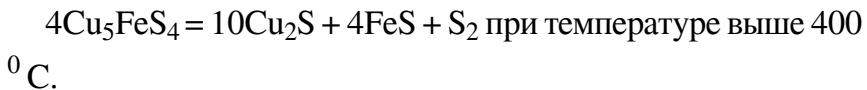
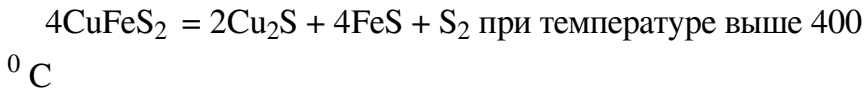
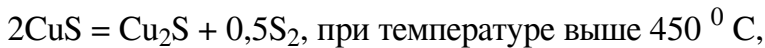
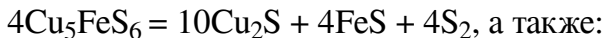
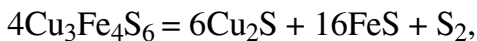
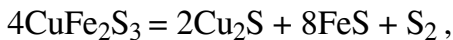
| № п/п | Реакция | Изобарно – изотермический потенциал Z°_T | Z°_T при 400°C | Z°_T при 600°C | Z°_T при 800°C |
|-----------|---------------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Халькозин | | | | | |
| 1 | $Cu_2S + 3O_2 + SO_2 = 2CuSO_4$ | $Z^{\circ}_T = -1325 + 0,77T$ | -810 | -856 | -503 |
| Пирротин | | | | | |
| 2 | $FeS + 2O_2 = FeSO_4$ | $Z^{\circ}_T = -827 + 0,36T$ | -583 | -555 | -438 |

1.6.6. Окисление и сульфатизация высших сульфидов меди и железа

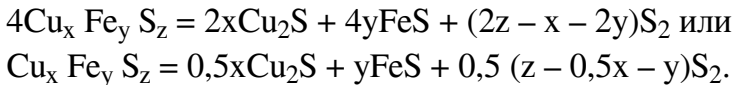
Высшие сульфиды меди и железа: ковеллин CuS , пирит FeS_2 , халько-пирит $CuFeS_2$, кубанит $CuFe_2S_3$, твёрдый раствор $Cu_3Fe_4S_6$, борнит Cu_5FeS_4 и идаит Cu_5FeS_6 .

Эти сульфиды плавятся в инертной среде при температурах более

900⁰ С. При подъёме температуры выше 400⁰ С возможна также их диссоциация с последующим окислением низших сульфидов:

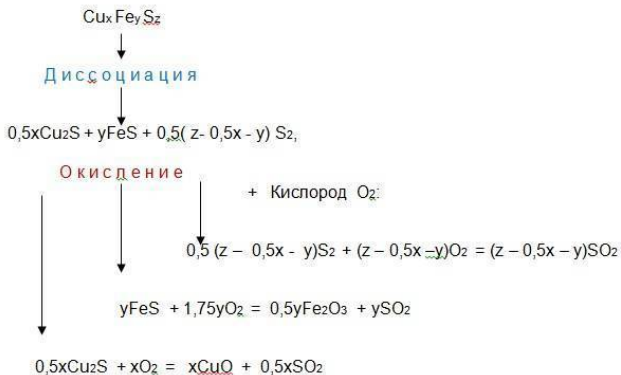


В общем виде:



Далее, построим схемы реакций окисления и сульфатизации высших сульфидов меди:

Схема реакций окисления высших сульфидов меди и железа и изобарно-изотермические потенциалы этой реакции



Таким образом, при окислении высших сульфидов $\text{Cu}_x \text{Fe}_y \text{S}_z$:

$$\begin{aligned} Z^0_{\text{Т окисл.}} = & x\text{H}_{\text{CuO}} + 0,5y\text{H}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + z\text{H}_{\text{SO}_2} - \text{H}_{\text{Cu}_x \text{Fe}_y \text{S}_z} - \{ x\text{S}_{\text{CuO}} + 0,5y\text{S}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \\ & + z \text{S}_{\text{SO}_2} - (0,5x + 0,75y + z)\text{S}_{\text{O}_2} - \text{S}_{\text{Cu}_x \text{Fe}_y \text{S}_z} \} \text{Т, кДж/моль.} \end{aligned}$$

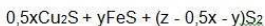
Таблица 1.12

| Реакция | Изобарно – изотермический потенциал, кДж/моль | $Z_{T=400^{\circ}\text{C}}^{\text{Cu}}$ при 400 ^o C | $Z_{T=600^{\circ}\text{C}}^{\text{Cu}}$ при 600 ^o C | $Z_{T=800^{\circ}\text{C}}^{\text{Cu}}$ при 800 ^o C |
|---|--|--|--|--|
| $\text{CuS} + 1,5\text{O}_2 = \text{CuO} + \text{SO}_2$ | $Z_{T=400}^{\text{Cu}} = -406 + 0,08 T$ | -361 | -334 | -318 |
| $\text{FeS}_2 + 2,75\text{O}_2 = 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$ | $Z_{T=400}^{\text{Fe}} = -842 + 0,08 T$ | -790 | -775 | -759 |
| $\text{CuFeS}_2 + 3,25\text{O}_2 = \text{CuO} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$ | $Z_{T=400}^{\text{CuFe}} = -1135 + 0,18 T$ | -1015 | -979 | -943 |
| $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{S}_z + 7,25\text{O}_2 = x\text{CuO} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ | $Z_{T=400}^{\text{CuFeS}} = -1178 + 0,59 T$ | -781 | -663 | -545 |

Схема *сульфатизирующих* реакций для высших сульфидов меди и железа и изобарно-изотермические потенциалы этих реакций

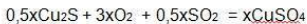
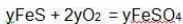
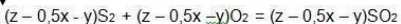


Диссоциация



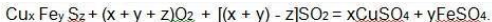
- + Кислород O_2
- + Сернистый ангидрид SO_2

Окисление
Сульфатизация



Если $z \geq (x + y)$, то *полная* сульфатизация протекает за счёт серы высшего сульфида. Если $z < (x + y)$, то для полной сульфатизации к участникам реакции слева необходимо добавить сернистый газ в количестве $(x + y) - z$ молей.

Реакция (9) примет вид:



При сульфатизации высших сульфидов $\text{Cu}_x \text{Fe}_y \text{S}_z$:

$$\begin{aligned} Z_{\text{Т сульфат. i}}^0 = & xH_{\text{CuSO}_4} + yH_{\text{FeSO}_4} - H_{\text{Cu}_x \text{Fe}_y \text{S}_z} - [(x + y) - z]H_{\text{SO}_2} - \{xS_{\text{CuSO}_4} + \\ & + yS_{\text{FeSO}_4} - S_{\text{Cu}_x \text{Fe}_y \text{S}_z} - (x + y + z)S_{\text{O}_2} - [(x + y) - z]S_{\text{SO}_2}\}T, \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Разница изобарно – изотермических потенциалов сульфатизации и окисления высших сульфидов меди составит:

$$\Delta Z = Z_{\text{Т сульфат. i}}^0 - Z_{\text{Т окисл.}}^0 = -265(x + y)(1 - T/1000), \text{ кДж/моль.} \quad (10)$$

Таблица 1.13

Сравнение уменьшения потенциала сульфатизации в сравнении с потенциалом окисления для низших и высших сульфидов ΔZ по расчёту с использованием термодинамических констант и по формуле (10), где

$$\Delta Z = -265(x + y)(1 - T/1000)$$

| Наименование сульфида | Формула | $x+y$ | ΔZ_p по расчёту | Температура, при которой $\Delta Z_p = 0, ^\circ\text{C}$ (знак меняется с – на +) | ΔZ_f по формуле (10) |
|-----------------------|--------------------------------------|-------|-------------------------|--|------------------------------|
| Халькозин | Cu_2S | 2 | -725 + 0,67T | 809 | -530 + 0,53T |
| Пирротин | FeS | 1 | -227 + 0,26T | 600 | -265 + 0,265T |
| Ковеллин | CuS | 1 | -312 + 0,286T | 818 | -265 + 0,265T |
| Пирит | FeS_2 | 1 | -219 + 0,235T | 659 | -265 + 0,265T |
| Халькопирит | CuFeS_2 | 2 | -624 + 0,57T | 822 | -530 + 0,53T |
| Борнит | Cu_5FeS_4 | 6 | -1560 + 1,24T | 985 | -1590 + 1,59T |
| Среднее значение T | $\text{Cu}_x \text{Fe}_y \text{S}_z$ | 2,17 | -611 + 0,540T | 782 | -574 + 0,574T |

Примечание: Изобарно-изотермические потенциалы реакций сульфатизации:

для ковеллина: $\text{CuS} + 2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4$, $Z_{\text{Т сульфат.}}^0 = -717,8 + 0,368T$, кДж/моль исх.

для пирита: $\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$, $Z_{\text{Т сульфат.}}^0 = -1061 + 0,312T$, кДж/моль исх.

По данным таблицы 1.13 и низшие и высшие сульфиды меди примерно до температуры $782 ^\circ\text{C}$ или 1055 K в сре-

де с избытком кислорода вначале сульфатизируются, затем, с ростом температуры, происходит термическое разложение сульфатов (здесь эта часть процесса подробно не рассматривается, а принимается упрощённая схема $\text{MeSO}_4 \rightarrow \text{MeO} + \text{SO}_3$).

Выполненные расчёты позволяют предположить следующую технологическую схему окисления сульфидов меди и железа в медеплавильном производстве при избытке кислорода, рисунок 1.37.

1.6.7 Выводы

1. Изобарно-изотермические потенциалы реакций взаимодействия сульфидов меди и железа с кислородом (сульфатизирующий обжиг и окисление) имеют отрицательные значения в интересующих нас интервалах изменения



Рис. 1.37 Технологическая схема окисления в медеплавильном производстве

температур – (673 – 1073) К, причём абсолютные значения Z^0 соотносятся следующим образом:

$$Z^0_{T \text{ сульф. } i} > Z^0_{T \text{ окисл. } i}$$

2. Разница этих потенциалов зависит от числа атомов меди x и железа y в молекуле высшего сульфида, подвергаемого окислению, и от температуры:

$$\Delta Z = Z^0_{T \text{ сульф. } i} - Z^0_{T \text{ окисл. } i} = -265(x + y)(1 - T/1000). \quad (\text{B.1})$$

Отсюда следует, что плавка и обжиг сульфидных медных концентратов, в том числе, например, шлакового, богатого высшим сульфидом – борнитом, в газовой среде с избытком кислорода, будет сопровождаться сульфатизацией, в первую очередь, борнита, а затем других высших сульфидов.

Кроме этого, приведенное уравнение (B.1) показывает, что наименьшая вероятность сульфатизации (в сравнении с окислением) – у ковеллина, пирита и пирротина, затем она повышается для халькозина и халькопирита и становится наибольшей для сложных высших сульфидов – борнита, идаита и других, а также низшего сульфида – штейна.

3. Сульфатизация сульфида меди и (или) железа в сравнении с его окислением требует увеличения расхода кислорода на величину

$$\Delta n_{O_2} = 0,25 (2x + y), \text{ молей/моль исх.}$$

4. Для оценки превышения величины термодинамической вероятности протекания реакции сульфатизации «нового» высшего сульфида с известным молекулярным составом в сравнении вероятностью протекания реакции его окисления (в металлургическом процессе) нет необходимости знать $H^{\circ}_{298,15}$ и $S^{\circ}_{298,15}$ высшего сульфида. Оценку можно провести по уравнению (В.1).

5. Если количество атомов серы в молекуле сульфида z равно или больше сумме атомов меди и железа ($x + y$), то полная сульфатизация протекает за счёт серы высшего сульфида. Если $z < (x + y)$, то для полной сульфатизации к исходным участникам реакции необходимо добавить сернистый газ в количестве $[(x + y) - z]$ молей/моль исх.

6. Таким образом, с ростом массовой доли в металлургической сульфидной

системе высших сульфидов, с увеличением в молекулах этих сульфидов атомов

меди и (или) железа и при избытке кислорода в системе, – при плавке возрастает вероятность протекания реакций сульфатизации и затем (при термическом разложении сульфата меди) образования вторичного оксида меди, что в итоге приводит к увеличению потерь меди со шлаками. Последнее подтверждено практикой.

7. Хотя на вывод 6 может наложить поправки кинетика

процессов сульфатизации и окисления сульфидов меди и железа, необходимо уже сегодня, по нашему мнению, ввести понятие сортности высших сульфидных медных концентратов и декларировать её снижение с ростом в них массовой доли меди и железа и увеличением содержания в шихте для плавки таких высших сульфидов.

Снижение сорта медного сульфидного концентрата указывает на повышение вероятности потерь меди со шлаками основного металлургического производства (при прямой переработке таких концентратов).

Список источников, использованных в п. 1.6

1. Мечев В.В., Быстров В.П. и др. Автогенные процессы в цветной металлургии / Металлургия, М.: 1991.– 413 с.

2. Патент РФ № 2255126. Термогидрометаллургический способ комплексной переработки медного концентрата колчеданных руд с извлечением цветных и благородных металлов. Опубл. 27.06.2005.

3. Упрощённый метод расчёта материального баланса плавки сульфидного сырья / Е.И. Калнин, Г.Г. Макарова, В.С. Чахотин // Цветные металлы. 1993. № 6. С. 45 – 47.

4. Технология переработки шлаков отражательной плавки на обогатительной фабрике АО СУМЗ / М. А. Шабалина, В.А. Кравцов и др.// Цветные металлы. 1997. № 2. С.14-15.

5. Санакулов К.С., Хасанов А.С. Шлаки медной промышленности. Ташкент. «ФАН». 2005.

6. Технология переработки шлаков отражательной плавки на обогатительной фабрике АО «СУМЗ» / Шабалина М.А., Кравцов В.А. и др. // Цветные металлы. 1997. №2. С.14-15.

7. Минералого-геохимические особенности распределения меди и железа в концентратах и шлаках МПЗ АГМК / Королёва И.В., Цой В.Д., Мулява Г.С. // Горный журнал Узбекистана. 2009. № 3, стр. – 8.

1.7 Окислительный обжиг молибденитового концентрата

1.7.1 Составление матрицы и обжиг в лабораторной установке

Исследование окисления молибденита в концентрате в гранулированном слое (с добавкой каолина) проводили методом математического планирования эксперимента. Выбрали пятифакторный эксперимент на шести уровнях. Уровни изучаемых факторов приведены в таблице 1.14.

Таблица 1.14

Уровни изучаемых факторов
при проведении эксперимента по плану при изучении обжига молибден концентрата

| Фактор | Уровень | | | | |
|--|---------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| X ₁ , температура, °С | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 |
| X ₂ , время обжига, час | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 |
| X ₃ , массовая доля каолина, % | 1 | 4 | 7 | 10 | 13 |
| X ₄ , диаметр гранул, мм | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| X ₅ , концентрация кислорода в воздушно – кислородной смеси, % | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| X ₆ , количество кислорода в ед. ТНК для окисления MoS ₂ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

В соответствии с требованиями этого метода составили матрицу, приведенную в таблице 1.15. Для определения расхода кислорода и воздуха на обжиг согласно плану выполнили расчёты, в которых сначала определили необходимые объёмы окислителей (чистого кислорода и, отдельно – кислорода воздуха) затем, исходя из заданного времени окисления, определили объёмные скорости кислорода и воздуха перед смешением для подачи в зону обжига. Результаты расчётов приведены в таблице 1.15.

Исследования проводили в стандартной трубчатой электрической печи с длиной зоны термостатирования 400 мм. Температуру в зоне обжига определяли термопарой ТХА в комплекте с потенциометром КСП – 4 (цена деления шкалы 10^0 С). Регулировали температуру в печи (выставляли на заданное постоянное значение), меняя и затем фиксируя электрическое напряжение на входе в печь при помощи трансформатора типа РНО.

Таблица 1.15

Матрица шестифакторного эксперимента на пяти уровнях (25 опытов)
и результаты определения параметров дозирования кислорода и воздуха (или их смеси)
на обжиг молибден концентрата

| № опыта | X ₁ °С | X ₂ час | X ₃ % каол. | X ₄ мм | X ₅ %O ₂ | X ₆ ТНК O ₂ | Объём кислор. на 1 опыт, л | Объём воздуха на 1 опыт, л | Добавка кислор. на 1 опыт, л | Скор. воздуха, л/час, раб. усл. | Скор. кислор. л/час, раб. усл. |
|---------|----------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---|--|
| 1 | 500 | 2,0 | 1 | 2 | 20 | 1 | 7,44 | 37,2 | - | 18,6 | - |
| 2 | 500 | 4,0 | 7 | 6 | 60 | 3 | 22,32 | 37,2 | 14,88 | 5,3 | 3,7 |
| 3 | 500 | 3,0 | 4 | 4 | 40 | 2 | 14,88 | 37,2 | 7,44 | 12,4 | 2,5 |
| 4 | 500 | 6,0 | 13 | 10 | 100 | 5 | 37,20 | - | 37,20 | - | 6,2 |
| 5 | 500 | 5,0 | 10 | 8 | 80 | 4 | 29,76 | 37,2 | 22,32 | 7,4 | 4,5 |
| 6 | 600 | 2,0 | 7 | 4 | 100 | 4 | 29,76 | - | 29,79 | - | 14,9 |
| 7 | 600 | 4,0 | 4 | 10 | 80 | 1 | 7,44 | 9,3 | 5,58 | 2,3 | 1,4 |
| 8 | 600 | 3,0 | 13 | 8 | 20 | 3 | 22,32 | 111,6 | - | 37,2 | - |
| 9 | 600 | 6,0 | 10 | 2 | 60 | 2 | 14,88 | 24,8 | 9,92 | 4,1 | 1,7 |
| 10 | 600 | 5,0 | 1 | 6 | 40 | 5 | 37,20 | 93,0 | 18,6 | 18,6 | 3,7 |
| 11 | 550 | 2,0 | 4 | 8 | 60 | 5 | 37,20 | 62,0 | 24,8 | 31,0 | 12,4 |
| 12 | 550 | 4,0 | 13 | 2 | 40 | 4 | 29,76 | 74,4 | 14,88 | 18,6 | 3,7 |
| 13 | 550 | 3,0 | 10 | 6 | 100 | 1 | 7,44 | - | 7,44 | - | 2,5 |
| 14 | 550 | 6,0 | 1 | 4 | 80 | 3 | 22,32 | 27,9 | 16,74 | 4,7 | 2,8 |
| 15 | 550 | 5,0 | 7 | 10 | 20 | 2 | 14,88 | 74,4 | - | 14,9 | - |
| 16 | 700 | 2,0 | 13 | 6 | 80 | 2 | 14,88 | 18,6 | 11,16 | 9,3 | 5,6 |
| 17 | 700 | 4,0 | 10 | 4 | 20 | 5 | 37,20 | 186,0 | - | 46,5 | - |
| 18 | 700 | 3,0 | 1 | 10 | 60 | 4 | 29,76 | 49,6 | 19,84 | 16,5 | 6,6 |
| 19 | 700 | 6,0 | 7 | 8 | 40 | 1 | 7,44 | 18,6 | 3,72 | 3,1 | 0,6 |
| 20 | 700 | 5,0 | 4 | 2 | 100 | 3 | 22,32 | - | 22,32 | - | 4,5 |
| 21 | 650 | 2,0 | 10 | 10 | 40 | 3 | 22,32 | 55,8 | 11,16 | 27,9 | 5,6 |
| 22 | 650 | 4,0 | 1 | 8 | 100 | 2 | 14,88 | - | 14,88 | - | 3,7 |
| 23 | 650 | 3,0 | 7 | 2 | 80 | 5 | 37,20 | 46,5 | 27,9 | 15,5 | 9,3 |
| 24 | 650 | 6,0 | 4 | 6 | 20 | 4 | 29,76 | 148,8 | - | 24,8 | - |
| 25 | 650 | 5,0 | 13 | 4 | 60 | 1 | 7,44 | 12,4 | 4,96 | 2,5 | 1,0 |

Обжиг проводили в кварцевой реторте, куда помещали в широкой алундовой лодочке гранулированную шихту. Воздушно-кислородную смесь подводили в зону обжига по кварцевой трубке диаметром 6 мм. Продукты реакции отводили по такой же трубке. Их после выхода из реторты охлаждали в воздушном холодильнике и выбрасывали через лабораторную аспирационную систему в атмосферу. Конденсат собирали в приёмник. Воздух и кислород после регуля-

торов расхода смешивали в колонке с загрузкой обрезками мелких стеклянных трубок (смеситель). Расходы контролировали диафрагмами с тарифованными дифференциальными манометрами.

Исследования проводили с молибденовым концентратом, содержащим

молибдена – 40,4 %, серы общей – 33,48 %, рения – 1200 г/т. Для выполнения опытов по плану предварительно взвешивали 25 навесок концентрата массой по 20 г и в них добавляли необходимое количество каолина обогащённого. Смеси увлажняли и вручную формировали гранулы требуемого по плану размера (таблица 1.15). Гранулы сушили на воздухе три дня, отделяли незначительные просыпи и перед загрузкой на обжиг повторно взвешивали.

Лодочку с навеской устанавливали в холодную реторту, закрывали её пробкой с трубками и помещали в разогретую до заданной температуры печь. В момент загрузки температура снижалась, но регулированием напряжения при помощи РНО (вручную) в течение 10 – 20 мин устанавливали заданную и затем подавали на обжиг воздушно – кислородную смесь. С этого момента вели отсчёт требуемого времени обжига.

По окончании обжига прекращали подачу смеси (или чистого воздуха, или – чистого кислорода) и вынимали реторту из печи. После охлаждения на воздухе из реторты выгружали лодочку с огарком, который затем взвешивали. По разли-

це масс до и после обжига определяли абсолютную потерю массы навески при обжиге. Относили её к начальной массе навески и рассчитывали относительную убыль массы.

Огарки анализировали на содержание серы общей, серы сульфатной, молибдена общего, молибдена, растворимого в аммиачном растворе, дисульфида молибдена и рения.

Результаты определений серы, молибдена и рения в огарках приведены в таблице 1.16. Обработка этих данных позволила установить: степень десульфуризации шихты, относительные потери молибдена в возгоны (газы и пыль), степень перевода молибдена в окисленные формы, растворимые в аммиаке, и степень перехода рения в возгоны.

1.7.2 Степень десульфуризации шихты из концентрата и каолина

Степень десульфуризации шихты рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{десульф. шихты}} = 1 - (1 - \Delta M / M_0) * (S_{\text{общ}}^{\text{K}} / S_{\text{общ}}^{\text{H}}), \text{ дол. ед.},$$

где: $\Delta M / M_0$ – убыль массы навески гранул шихты при обжиге, дол. ед.,

$S_{\text{общ}}^{\text{H}}$ – начальное содержание серы в шихте (до обжига), определяется

с учётом степени «разубоживания» концентрата каолином, %,

$S_{\text{общ}}^{\text{К}}$ – конечное содержание серы в огарке, %.

Таблица 1.16

Результаты определений методом планирования эксперимента серы общей, серы сульфатной, молибдена общего, молибдена растворимого в водно-аммиачном растворе, дисульфид молибдена и рения в огарках, полученных окислением молибден концентрата

| № опыта по плану ^{*)} | Убыль массы навески, $\frac{\Delta M}{M_0}$, доп. ед. | Содерж. серы общей в огарке, S_{Σ} , % | Содерж. серы сульфат. в огарке, S_{SO_3} , % | Содерж. серы сульфид. в огарке, $S_{\Sigma 2}$, % | Содерж. Мо общего в огарке, S_{Mo} , % | Содерж. Мо, рств. в NH_4OH , в огарке, $S_{\text{Mo-р}}$, % | Содерж. Мо в форме MoS_5 в огарке, S_{MoS_5} , % | Содерж. рения в огарке, S_{Re} , г/т |
|--------------------------------|--|---|---|--|---|--|--|---|
| 1 | 0,060 | 12,87 | 4,21 | 8,13 | 37,70 | 25,56 | 11,37 | 658 |
| 2 | 0,090 | 6,32 | 4,88 | 0,83 | 35,62 | 33,40 | 1,20 | 332 |
| 3 | 0,070 | 17,08 | 2,40 | 14,38 | 39,29 | 19,74 | 19,00 | 863 |
| 4 | 0,026 | 5,90 | 4,72 | 0,59 | 33,46 | 32,20 | 0,70 | 303 |
| 5 | 0,040 | 27,94 | 0,81 | 27,02 | 35,86 | 1,10 | 35,00 | 1073 |
| 6 | 0,020 | 6,20 | 5,24 | 0,30 | 33,91 | 33,00 | 0,60 | 305 |
| 7 | 0,030 | 19,74 | 1,80 | 17,71 | 38,94 | 16,30 | 22,30 | 1133 |
| 8 | 0,046 | 6,12 | 3,99 | 1,62 | 33,68 | 29,70 | 2,30 | 332 |
| 9 | 0,029 | 9,20 | 3,01 | 5,81 | 37,17 | 29,40 | 8,00 | 583 |
| 10 | 0,062 | 6,20 | 4,97 | 0,61 | 37,24 | 35,60 | 1,10 | 332 |
| 11 | 0,044 | 13,28 | 3,47 | 9,37 | 37,29 | 24,60 | 12,40 | 745 |
| 12 | 0,028 | 9,32 | 3,12 | 5,81 | 35,75 | 27,59 | 8,30 | 585 |
| 13 | 0,012 | 6,98 | 5,91 | 0,33 | 32,60 | 31,60 | 0,40 | 320 |
| 14 | 0,062 | 7,28 | 5,77 | 0,78 | 36,81 | 34,60 | 1,70 | 364 |
| 15 | 0,058 | 5,42 | 3,90 | 1,03 | 37,09 | 35,45 | 1,51 | 372 |
| 16 | 0,044 | 4,80 | 4,06 | 0,23 | 34,10 | 33,08 | 0,55 | 395 |
| 17 | 0,072 | 5,54 | 3,83 | 1,23 | 35,86 | 32,80 | 2,35 | 467 |
| 18 | 0,032 | 9,96 | 3,83 | 5,65 | 37,70 | 27,60 | 11,00 | 886 |
| 19 | 0,070 | 13,60 | 1,50 | 11,92 | 39,64 | 21,44 | 17,51 | 1073 |
| 20 | 0,064 | 31,20 | 0,37 | 30,78 | 38,23 | 0,61 | 36,06 | 1191 |
| 21 | 0,036 | 7,04 | 4,71 | 1,74 | 35,51 | 31,30 | 2,89 | 466 |
| 22 | 0,070 | 32,28 | 0,72 | 31,48 | 39,00 | 0,34 | 38,00 | 1226 |
| 23 | 0,048 | 7,2 | 2,35 | 4,56 | 37,91 | 29,80 | 8,12 | 628 |
| 24 | 0,064 | 4,94 | 4,03 | 0,41 | 37,92 | 36,55 | 0,80 | 400 |
| 25 | 0,032 | 16,08 | 1,89 | 13,95 | 36,11 | 17,45 | 18,42 | 909 |

^{*)} – Матрица эксперимента по плану приведена в таблице 1.15

Результаты расчётов экспериментальной степени десульфуризации шихты η_3 при обжиге по плану приведены в таблице 1.17.

По данным η_3 составлена таблица 1.18, где приведены экспериментальные значения частных функций Y_1, \dots, Y_6 от, соответственно, факторов X_1, \dots, X_6 .

Результаты таблицы обработаны методом наименьших квадратов, определены частные функциональные зависимости и установлены их значимости вычислением коэффициентов корреляций. Получено, что для Y_1, Y_2, Y_3 и Y_4 коэффициенты корреляции $< 0,3$, что говорит о незначимости этих функций.

Таблица 1.17
Матрица шестифакторного эксперимента на пяти уровнях и результаты расчётов экспериментальной η_3 и теоретической η_T степени десульфуризации шихты при окислении молибден концентрата

| № | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | X_5 | X_6 | ΔM M_0 | S^H общ % | S^K общ % | η_3 | η_T | $(\eta_3 - \eta_T)^2$ | $(\eta_3 - \eta_T)^2$ погр |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------|-------------------|-------------------|----------|----------|-----------------------|-------------------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,060 | 33,14 | 12,87 | 0,635 | 0,654 | 0,00038 | 0,00038 |
| 2 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0,090 | 31,14 | 6,32 | 0,815 | 0,641 | 0,0304 | 0,0304 |
| 3 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 0,070 | 32,14 | 17,08 | 0,506 | 0,652 | 0,0212 | 0,0212 |
| 4 | 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 0,026 | 29,13 | 5,90 | 0,803 | 0,592 | 0,0445 | 0,0445 |
| 5 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 0,040 | 30,13 | 27,94 | 0,110 | 0,624 | 0,2642 | 0,0000 |
| 6 | 3 | 1 | 3 | 2 | 5 | 4 | 0,020 | 31,14 | 6,20 | 0,805 | 0,554 | 0,063 | 0,063 |
| 7 | 3 | 3 | 2 | 5 | 4 | 1 | 0,030 | 32,14 | 19,74 | 0,404 | 0,493 | 0,00794 | 0,00794 |
| 8 | 3 | 2 | 5 | 4 | 1 | 3 | 0,046 | 29,13 | 6,12 | 0,800 | 0,752 | 0,00227 | 0,00227 |
| 9 | 3 | 5 | 4 | 1 | 3 | 2 | 0,029 | 30,13 | 9,20 | 0,704 | 0,593 | 0,0122 | 0,0122 |
| 10 | 3 | 4 | 1 | 3 | 2 | 5 | 0,062 | 33,14 | 6,20 | 0,825 | 0,809 | 0,00026 | 0,00026 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 4 | 3 | 5 | 0,044 | 32,14 | 13,28 | 0,605 | 0,735 | 0,0169 | 0,0169 |
| 12 | 2 | 3 | 5 | 1 | 2 | 4 | 0,028 | 29,13 | 9,32 | 0,689 | 0,755 | 0,00438 | 0,00438 |
| 13 | 2 | 2 | 4 | 3 | 5 | 1 | 0,012 | 30,13 | 6,98 | 0,771 | 0,440 | 0,11 | 0,0000 |
| 14 | 2 | 5 | 1 | 2 | 4 | 3 | 0,062 | 33,14 | 7,28 | 0,794 | 0,578 | 0,0467 | 0,0467 |
| 15 | 2 | 4 | 3 | 5 | 1 | 2 | 0,058 | 31,14 | 5,42 | 0,836 | 0,711 | 0,0157 | 0,0157 |
| 16 | 5 | 1 | 5 | 3 | 4 | 2 | 0,044 | 29,13 | 4,80 | 0,843 | 0,535 | 0,0948 | 0,0948 |
| 17 | 5 | 3 | 4 | 2 | 1 | 5 | 0,072 | 30,13 | 5,54 | 0,829 | 0,880 | 0,0026 | 0,0026 |
| 18 | 5 | 2 | 1 | 5 | 3 | 4 | 0,032 | 33,14 | 9,96 | 0,709 | 0,688 | 0,00045 | 0,00045 |
| 19 | 5 | 5 | 3 | 4 | 2 | 1 | 0,070 | 31,14 | 13,60 | 0,594 | 0,600 | 0,00004 | 0,00004 |
| 20 | 5 | 4 | 2 | 1 | 5 | 3 | 0,064 | 32,14 | 31,20 | 0,091 | 0,516 | 0,1806 | 0,0000 |
| 21 | 4 | 1 | 4 | 5 | 2 | 3 | 0,036 | 30,13 | 7,04 | 0,775 | 0,703 | 0,0051 | 0,0051 |
| 22 | 4 | 3 | 1 | 4 | 5 | 2 | 0,070 | 33,14 | 32,28 | 0,094 | 0,478 | 0,1475 | 0,0000 |
| 23 | 4 | 2 | 3 | 1 | 4 | 5 | 0,048 | 31,14 | 7,2 | 0,780 | 0,663 | 0,0137 | 0,0137 |
| 24 | 4 | 5 | 2 | 3 | 1 | 4 | 0,064 | 32,14 | 4,94 | 0,856 | 0,824 | 0,00105 | 0,00105 |
| 25 | 4 | 4 | 5 | 2 | 3 | 1 | 0,032 | 29,13 | 16,08 | 0,466 | 0,546 | 0,00643 | 0,00643 |
| ср. | | | | | | | 0,048 | 31,14 | 11,70 | 0,646 | 0,641 | 1,0923 | 0,3899 |

Для Y_5 и Y_6 коэффициенты корреляции равны, соответственно, 0,974 и 0,850. Частные уравнения:

$$Y_5 = 0,83 - 0,0013 X_5,$$

$$Y_6 = 0,5025 + 0,0475 X_6.$$

Обобщённое уравнение:

$$Y = (Y_{cp} * Y_{cp} * Y_{cp} * Y_{cp} * Y_5 * Y_6) / (Y_{cp})^5 = (Y_5 * Y_6) /$$

$$Y_{cp} =$$

$$= (0,83 - 0,0013 X_5) * (0,5025 + 0,0475 X_6) / 0,646, \text{ или}$$

$$Y = 0,6457 - 0,00244 * X_5 + 0,061 * X_6 - 0,00023 * X_5 * X_6. \quad (10)$$

или $\eta_{\text{Э десульф. шихты}} = 0,6457 - 0,00244 * C_{O_2} + 0,061 * \text{ТН-} K_{O_2} - 0,00023 * C_{O_2} * \text{ТНК}_{O_2}.$

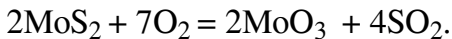
Таблица 1.18 Экспериментальные значения частных функций для степени десульфуризации шихты при окислении молибден концентрата

| Функция | Уровень | | | | | Среднее значение |
|---------|---------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| Y_1 | 0,574 | 0,739 | 0,708 | 0,594 | 0,615 | 0,646 |
| Y_2 | 0,733 | 0,713 | 0,566 | 0,466 | 0,750 | 0,646 |
| Y_3 | 0,611 | 0,492 | 0,766 | 0,638 | 0,720 | 0,646 |
| Y_4 | 0,580 | 0,680 | 0,822 | 0,441 | 0,705 | 0,646 |
| Y_5 | 0,791 | 0,678 | 0,660 | 0,586 | 0,513 | 0,646 |
| Y_6 | 0,574 | 0,597 | 0,655 | 0,634 | 0,768 | 0,646 |

Ошибка уравнения (10), согласно расчётам в таблице 1.17 и по формулам в [1], – **23,98 %**. Если применить правило Кайзера, [1], отбросить четыре значения $\eta_{\text{Э}}$ в опытах 5, 13, 20 и 22, как грубые, и принять их равными теоретическим значениям $\eta_{\text{Т}}$, то ошибка уравнения (10) составит **14,33 %**.

Таким образом, нами получены экспериментальные дан-

ные и уравнение, из которых следует, что основными факторами, влияющими на степень десульфуризации шихты из молибденового концентрата и каолина, являются концентрация кислорода в воздушно – кислородной смеси C_{O_2} и количество кислорода в единицах ТНК для окисления MoS_2 в концентрате – $ТНК_{O_2}$ по уравнению



Температура обжига в выбранных пределах при проведении эксперимента по плану (500 – 700) $^{\circ}C$, время обжига (2 – 6) час, массовая доля каолина (1 – 13) % и диаметр гранул (2 – 10) мм практически не влияют на степень десульфуризации шихты.

Наоборот, с ростом концентрации кислорода в воздушно – кислородной смеси C_{O_2} степень десульфуризации падает, а при повышении количества кислорода в смеси в единицах $ТНК_{O_2}$ – возрастает. Оптимальными в выбранных интервалах изменения при проведении эксперимента по плану являются

$C_{O_2} = 20\%$ и $ТНК_{O_2} = 5$. При этих значениях параметров степень десульфуризации будет наибольшей и составит $Y_{\text{опт}} = 87,90\%$.

1.7.3 Степень перехода молибдена в окисленные формы, растворимые в водно-аммиачном растворе

Степень перехода молибдена в окисленные формы, растворимые в водно – аммиачном растворе, определяли по формуле:

$$\eta_{\text{Э}} \text{ Mo}_{\text{раств.}} = (1 - \Delta M / M_0) * (\text{Mo}^{\text{NH}_3} / \text{Mo}_{\text{общ}}^{\text{H}}), \text{ дол. един.},$$

где: $\Delta M / M_0$ – убыль массы навески гранул шихты при обжиге, дол. един.,

Mo^{NH_3} – содержание окисленных форм молибдена, растворимых в водно– аммиачном растворе, %,

$\text{Mo}_{\text{общ}}^{\text{H}}$ – содержание молибдена в шихте перед обжигом (определяется с учётом степени «разубоживания» ППМ каолином) %.

Результаты расчётов экспериментальной степени перехода молибдена из огарка ППМ в водно-аммиачный раствор $\eta_{\text{Э}} \text{ Mo}_{\text{раств.}}$ по плану приведены в таблице 1.19.

По этим данным составлена таблица 1.20, где рассчитаны экспериментальные значения частных функций Y_1, \dots, Y_6 от, соответственно, факторов X_1, \dots, X_6 . Результаты таблицы обработаны методом наименьших квадратов, определены частные функциональные зависимости и установлены их значимости вычислением коэффициентов корреляций. Получено, что для Y_1, Y_2, Y_3 и Y_4 коэффициенты корреляции меньше 0,3, что говорит о незначимости этих функций. Для Y_5 и Y_6 они равны, соответственно, 0,912 и 0,821.

Частные уравнения:

$$Y_5 = 0,856 - 0,00338 * X_5,$$

$$Y_6 = 0,513 + 0,0475 X_6.$$

Обобщённое уравнение:

$$Y = (Y_5 * Y_6) / 0,654 = 0,672 - 0,00304 X_5 + 0,0622 X_6 - 0,000282 X_5 X_6. \quad (11)$$

$$\text{или } \eta_{\text{э}} \text{ Мо раств.} = 0,672 - 0,00304 C_{O_2} + 0,0622 \text{ТНК}_{O_2} - 0,000282 C_{O_2} \text{ТНК}_{O_2}.$$

Таблица 1.19 Матрица шестифакторного эксперимента на пяти уровнях и результаты расчетов экспериментальной η_s и теоретической η_T степени перехода молибдена из огарка молибден концентрата в водно-аммиачный раствор

| № | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | X ₅ | X ₆ | ΔM M _г | C _{Mo} Нач | C _{Mo} в раств NH ₃ | η_s | η_T | $(\eta_s - \eta_T)^2$ | $(\eta_s - \eta_T)^2$ попор |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------|---|--------------|--------------|-----------------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,060 | 40,00 | 25,56 | 0,601 | 0,667 | 0,0044 | 0,0044 |
| 2 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0,090 | 37,57 | 33,40 | 0,809 | 0,626 | 0,0334 | 0,0334 |
| 3 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 0,070 | 38,78 | 19,74 | 0,473 | 0,651 | 0,0318 | 0,0318 |
| 4 | 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 0,026 | 35,15 | 32,20 | 0,892 | 0,538 | 0,1253 | 0,1253 |
| 5 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 0,040 | 36,36 | 1,10 | 0,029 | 0,588 | 0,3122 | 0,0000 |
| 6 | 3 | 1 | 3 | 2 | 5 | 4 | 0,020 | 37,57 | 33,00 | 0,861 | 0,504 | 0,1273 | 0,1273 |
| 7 | 3 | 3 | 2 | 5 | 4 | 1 | 0,030 | 38,78 | 16,50 | 0,413 | 0,468 | 0,00307 | 0,00307 |
| 8 | 3 | 2 | 5 | 4 | 1 | 3 | 0,046 | 35,15 | 29,70 | 0,806 | 0,781 | 0,00625 | 0,000625 |
| 9 | 3 | 5 | 4 | 1 | 3 | 2 | 0,029 | 36,36 | 29,40 | 0,785 | 0,580 | 0,042 | 0,042 |
| 10 | 3 | 4 | 1 | 3 | 2 | 5 | 0,062 | 40,00 | 35,60 | 0,835 | 0,805 | 0,0009 | 0,0009 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 4 | 3 | 5 | 0,044 | 38,78 | 24,60 | 0,606 | 0,716 | 0,0122 | 0,0122 |
| 12 | 2 | 3 | 5 | 1 | 2 | 4 | 0,028 | 35,15 | 27,59 | 0,763 | 0,754 | 0,00008 | 0,00008 |
| 13 | 2 | 2 | 4 | 3 | 5 | 1 | 0,012 | 36,36 | 31,60 | 0,859 | 0,402 | 0,2090 | 0,0000 |
| 14 | 2 | 5 | 1 | 2 | 4 | 3 | 0,062 | 40,00 | 34,60 | 0,811 | 0,548 | 0,069 | 0,069 |
| 15 | 2 | 4 | 3 | 5 | 1 | 2 | 0,058 | 37,57 | 35,45 | 0,889 | 0,768 | 0,0147 | 0,0147 |
| 16 | 5 | 1 | 5 | 3 | 4 | 2 | 0,044 | 35,15 | 33,08 | 0,900 | 0,508 | 0,154 | 0,154 |
| 17 | 5 | 3 | 4 | 2 | 1 | 5 | 0,072 | 36,36 | 32,80 | 0,837 | 0,894 | 0,00323 | 0,00323 |
| 18 | 5 | 2 | 1 | 5 | 3 | 4 | 0,032 | 40,00 | 27,60 | 0,668 | 0,671 | 0,00001 | 0,00001 |
| 19 | 5 | 5 | 3 | 4 | 2 | 1 | 0,070 | 37,57 | 21,44 | 0,531 | 0,601 | 0,00486 | 0,00486 |
| 20 | 5 | 4 | 2 | 1 | 5 | 3 | 0,064 | 38,78 | 0,61 | 0,015 | 0,470 | 0,2074 | 0,0000 |
| 21 | 4 | 1 | 4 | 5 | 2 | 3 | 0,036 | 36,36 | 31,30 | 0,830 | 0,703 | 0,0161 | 0,0161 |
| 22 | 4 | 3 | 1 | 4 | 5 | 2 | 0,070 | 40,00 | 0,34 | 0,008 | 0,436 | 0,1828 | 0,0000 |
| 23 | 4 | 2 | 3 | 1 | 4 | 5 | 0,048 | 37,57 | 29,80 | 0,755 | 0,627 | 0,0163 | 0,0163 |
| 24 | 4 | 5 | 2 | 3 | 1 | 4 | 0,064 | 38,78 | 36,55 | 0,882 | 0,837 | 0,00207 | 0,00207 |
| 25 | 4 | 4 | 5 | 2 | 3 | 1 | 0,032 | 35,15 | 17,45 | 0,481 | 0,535 | 0,00293 | 0,00293 |
| ср. | | | | | | | 0,0484 | 37,57 | 25,64 | 0,654 | 0,627 | 1,576 | 0,664 |

Таблица 1.20

Экспериментальные значения частных функций для степени перехода молибдена из огарка молибден концентрата в водно-аммиачный раствор

| Функция | Уровень | | | | | Среднее значение |
|----------------|---------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| Y ₁ | 0,561 | 0,786 | 0,740 | 0,591 | 0,590 | 0,654 |
| Y ₂ | 0,760 | 0,712 | 0,566 | 0,450 | 0,780 | 0,654 |
| Y ₃ | 0,585 | 0,478 | 0,769 | 0,668 | 0,768 | 0,654 |
| Y ₄ | 0,584 | 0,693 | 0,857 | 0,396 | 0,738 | 0,654 |
| Y ₅ | 0,803 | 0,686 | 0,670 | 0,582 | 0,527 | 0,654 |
| Y ₆ | 0,577 | 0,611 | 0,654 | 0,641 | 0,785 | 0,654 |

Ошибка уравнения (11) с поправками на грубые промахи

– **18,7 %**.

Получены экспериментальные данные и уравнение, из которых следует, что основными факторами, влияющими на степень перехода молибдена из огарка молибденитового концентрата в водно-аммиачный раствор являются концентрация кислорода в воздушно – кислородной смеси C_{O_2} и количество кислорода в единицах ТНК для окисления MoS_2 в концентрате – $ТНК_{O_2}$.

Температура обжига в выбранных пределах при проведении эксперимента по плану (500 – 700) °С, время обжига (2 – 6) час, массовая доля каолина (1 – 13) % и диаметр гранул (2 – 10) мм практически не влияют на степень перехода молибдена в окисленные формы, растворимые в водном аммиаке.

С ростом концентрации кислорода в воздушно – кислородной смеси C_{O_2} эта степень падает, а при повышении количества кислорода в смеси в единицах $ТНК_{O_2}$ – возрастает. Оптимальными в выбранных интервалах изменения при проведении эксперимента по плану являются $C_{O_2} = 20\%$ и $ТНК_{O_2} = 5$. При этих значениях параметров степень перехода молибдена в окисленные формы, растворимые в аммиачном растворе, будет наибольшей и составит $У_{\text{опт}} = 89,40\%$.

1.7.4 Относительные потери молибдена в возгоны (газы и пыль)

Относительные потери молибдена в возгоны рассчитывали по формуле:

$$\eta_{Э \text{ Mo в возг.}} = 1 - (1 - \Delta M / M_0) * (Mo_{\text{общ}}^K / Mo_{\text{общ}}^H), \text{ дол. ед.},$$

где: $\Delta M / M_0$ – убыль массы навески гранул шихты при обжиге, дол. ед.

$Mo_{\text{общ}}^H$ – начальное содержание молибдена в шихте (до обжига), определяется с учётом степени «разубоживания» ППМ каолином, %,

$Mo_{\text{общ}}^K$ – конечное содержание молибдена в огарке, %.

Результаты расчётов экспериментальных значений относительных потерь молибдена в возгоны при обжиге по плану приведены в таблице 1.21.

По данным $\eta_{Э \text{ Mo в возг.}}$ составлена таблица 1.22, где приведены экспериментальные значения частных функций Y_1 , Y_2 и т. д. от факторов X_1 , X_2

определены частные функциональные зависимости и установлены их значимости.

Таблица 1.21

Матрица шести факторного эксперимента на пяти уровнях и результаты расчётов экспериментальных значений относительных потерь молибдена в возгоны η , при окислении молибден концентрата по плану

| № | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | X ₅ | X ₆ | ΔM M ₀ | Mo _{отм} ^н % | Mo _{отм} ^к % | η |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,060 | 40,00 | 37,70 | 0,114 |
| 2 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0,090 | 37,57 | 35,62 | 0,137 |
| 3 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 0,070 | 38,78 | 39,29 | 0,058 |
| 4 | 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 0,026 | 35,15 | 33,46 | 0,073 |
| 5 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 0,040 | 36,36 | 35,86 | 0,053 |
| 6 | 3 | 1 | 3 | 2 | 5 | 4 | 0,020 | 37,57 | 33,91 | 0,115 |
| 7 | 3 | 3 | 2 | 5 | 4 | 1 | 0,030 | 38,78 | 38,94 | 0,026 |
| 8 | 3 | 2 | 5 | 4 | 1 | 3 | 0,046 | 35,15 | 33,68 | 0,086 |
| 9 | 3 | 5 | 4 | 1 | 3 | 2 | 0,029 | 36,36 | 37,17 | 0,007 |
| 10 | 3 | 4 | 1 | 3 | 2 | 5 | 0,062 | 40,00 | 37,24 | 0,127 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 4 | 3 | 5 | 0,044 | 38,78 | 37,29 | 0,081 |
| 12 | 2 | 3 | 5 | 1 | 2 | 4 | 0,028 | 35,15 | 35,75 | 0,011 |
| 13 | 2 | 2 | 4 | 3 | 5 | 1 | 0,012 | 36,36 | 32,60 | 0,114 |
| 14 | 2 | 5 | 1 | 2 | 4 | 3 | 0,062 | 40,00 | 36,81 | 0,137 |
| 15 | 2 | 4 | 3 | 5 | 1 | 2 | 0,058 | 37,57 | 37,09 | 0,071 |
| 16 | 5 | 1 | 5 | 3 | 4 | 2 | 0,044 | 35,15 | 34,10 | 0,073 |
| 17 | 5 | 3 | 4 | 2 | 1 | 5 | 0,072 | 36,36 | 35,86 | 0,085 |
| 18 | 5 | 2 | 1 | 5 | 3 | 4 | 0,032 | 40,00 | 37,70 | 0,088 |
| 19 | 5 | 5 | 3 | 4 | 2 | 1 | 0,070 | 37,57 | 39,64 | 0,019 |
| 20 | 5 | 4 | 2 | 1 | 5 | 3 | 0,064 | 38,78 | 38,23 | 0,077 |
| 21 | 4 | 1 | 4 | 5 | 2 | 3 | 0,036 | 36,36 | 35,51 | 0,059 |
| 22 | 4 | 3 | 1 | 4 | 5 | 2 | 0,070 | 40,00 | 39,00 | 0,093 |
| 23 | 4 | 2 | 3 | 1 | 4 | 5 | 0,048 | 37,57 | 37,91 | 0,039 |
| 24 | 4 | 5 | 2 | 3 | 1 | 4 | 0,064 | 38,78 | 37,92 | 0,085 |
| 25 | 4 | 4 | 5 | 2 | 3 | 1 | 0,032 | 35,15 | 36,11 | 0,006 |
| ср. | | | | | | | 0,048 | 37,57 | 36,58 | 0,0734 |

Таблица 1.22

Экспериментальные значения частных функций для относительных потерь молибдена в возгоны при окислении молибден концентрата

| Функция | Уровень | | | | | Среднее значение |
|----------------|---------|--------|--------|--------|--------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| Y ₁ | 0,0870 | 0,0828 | 0,0722 | 0,0564 | 0,0684 | 0,0734 |
| Y ₂ | 0,0884 | 0,0770 | 0,0704 | 0,0668 | 0,0640 | 0,0734 |
| Y ₃ | 0,1118 | 0,0654 | 0,0762 | 0,0636 | 0,0498 | 0,0734 |
| Y ₄ | 0,0496 | 0,0802 | 0,1072 | 0,0666 | 0,0634 | 0,0734 |
| Y ₅ | 0,0882 | 0,0548 | 0,0638 | 0,0656 | 0,0944 | 0,0734 |
| Y ₆ | 0,0558 | 0,0604 | 0,0992 | 0,0704 | 0,0801 | 0,0734 |

Результаты таблицы обработаны методом наименьших

квадратов, определены частные функциональные зависимости и установлены их значимости вычислением коэффициентов корреляций. Получено, что для всех частных функций Y_i коэффициенты корреляции меньше 0,3, что говорит о незначимости этих функций.

Следовательно, относительные потери молибдена в возгоны в выбранных интервалах изменения факторов: температуры (500 – 700) °С, времени обжига в неподвижном слое (2 – 6) час, крупности гранул (2 – 10) мм, содержания в гранулах каолина (1 – 13) %, концентрации O_2 в воздушно – кислородной смеси (20 – 100)% и количества кислорода в единицах ТНК (1 – 5) остаются практически близкими среднему значению – 0,0734 (или **7,34 %**):

$$\eta_{\text{Э Mo в возг.}} = 7,34 \%. \quad (12)$$

1.7.5 Степень перехода рения в возгоны

Степень перехода рения в возгоны рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{Э Re в возг.}} = 1 - (1 - \Delta M / M_0) * (Re^K / Re^H), \text{ дол. един.},$$

где: $\Delta M / M_0$ – убыль массы навески гранул шихты при обжиге, дол. един.

Re^H – начальное содержание рения в шихте (до обжига), определяется с учётом степени «разубоживания» ППМ

каолином, %,

Re^k – конечное содержание рения в огарке, %.

Результаты расчётов экспериментальной степени перехода рения в возгоны $\eta_{Э Re в возг}$ по плану приведены в таблице 1.23.

По данным $\eta_{Э}$ составлена таблица 1.24, где приведены экспериментальные значения частных функций Y_1, Y_2 и т. д. от, соответственно, факторов X_1, X_2 и т. д. Результаты таблицы обработаны методом наименьших квадратов, определены частные функциональные зависимости и установлены их значимости вычислением коэффициентов корреляций. Получено, что для $Y_2 - Y_6$ коэффициенты корреляции меньше 0,3, что говорит о незначимости этих функций. Для Y_1 с коэффициентом корреляции 0,722 получено частное значимое уравнение

$$Y_1 = 0,627 - 0,0000264 * (X_1 - 575)^2.$$

Таблица 1.23

Матрица шестифакторного эксперимента на пяти уровнях и результаты расчётов экспериментальной γ_3 и теоретической γ_T степени перехода рения в вагоны при обжиге шихты молибден концентрата

| № | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | X ₅ | X ₆ | ΔM M _к | Re ^к г/т | Re ^к г/т | γ_3 | γ_T | $(\gamma_3 - \gamma_T)^2$ |
|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------|------------------------|------------|------------|---------------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,060 | 1188 | 658 | 0,479 | 0,479 | 0,0000 |
| 2 | 1 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0,090 | 1116 | 332 | 0,729 | 0,479 | 0,0625 |
| 3 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 0,070 | 1152 | 863 | 0,303 | 0,479 | 0,0310 |
| 4 | 1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 0,026 | 1044 | 303 | 0,717 | 0,479 | 0,0566 |
| 5 | 1 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 0,040 | 1080 | 1073 | 0,046 | 0,479 | 0,0000 |
| 6 | 3 | 1 | 3 | 2 | 5 | 4 | 0,020 | 1116 | 305 | 0,732 | 0,610 | 0,0149 |
| 7 | 3 | 3 | 2 | 5 | 4 | 1 | 0,030 | 1152 | 1133 | 0,046 | 0,610 | 0,0000 |
| 8 | 3 | 2 | 5 | 4 | 1 | 3 | 0,046 | 1044 | 332 | 0,697 | 0,610 | 0,0076 |
| 9 | 3 | 5 | 4 | 1 | 3 | 2 | 0,029 | 1080 | 583 | 0,476 | 0,610 | 0,0180 |
| 10 | 3 | 4 | 1 | 3 | 2 | 5 | 0,062 | 1188 | 332 | 0,738 | 0,610 | 0,0164 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 4 | 3 | 5 | 0,044 | 1152 | 745 | 0,618 | 0,610 | 0,0000 |
| 12 | 2 | 3 | 5 | 1 | 2 | 4 | 0,028 | 1044 | 585 | 0,455 | 0,610 | 0,0240 |
| 13 | 2 | 2 | 4 | 3 | 5 | 1 | 0,012 | 1080 | 320 | 0,707 | 0,610 | 0,0094 |
| 14 | 2 | 5 | 1 | 2 | 4 | 3 | 0,062 | 1188 | 364 | 0,713 | 0,610 | 0,0106 |
| 15 | 2 | 4 | 3 | 5 | 1 | 2 | 0,058 | 1116 | 372 | 0,686 | 0,610 | 0,0058 |
| 16 | 5 | 1 | 5 | 3 | 4 | 2 | 0,044 | 1044 | 395 | 0,638 | 0,214 | 0,1800 |
| 17 | 5 | 3 | 4 | 2 | 1 | 5 | 0,072 | 1080 | 467 | 0,599 | 0,214 | 0,1482 |
| 18 | 5 | 2 | 1 | 5 | 3 | 4 | 0,032 | 1188 | 886 | 0,278 | 0,214 | 0,0041 |
| 19 | 5 | 5 | 3 | 4 | 2 | 1 | 0,070 | 1116 | 1073 | 0,106 | 0,214 | 0,0117 |
| 20 | 5 | 4 | 2 | 1 | 5 | 3 | 0,064 | 1152 | 1191 | 0,032 | 0,214 | 0,0000 |
| 21 | 4 | 1 | 4 | 5 | 2 | 3 | 0,036 | 1080 | 466 | 0,584 | 0,479 | 0,0110 |
| 22 | 4 | 3 | 1 | 4 | 5 | 2 | 0,070 | 1188 | 1226 | 0,040 | 0,479 | 0,0000 |
| 23 | 4 | 2 | 3 | 1 | 4 | 5 | 0,048 | 1116 | 628 | 0,464 | 0,479 | 0,0002 |
| 24 | 4 | 5 | 2 | 3 | 1 | 4 | 0,064 | 1152 | 400 | 0,675 | 0,479 | 0,0384 |
| 25 | 4 | 4 | 5 | 2 | 3 | 1 | 0,032 | 1044 | 909 | 0,157 | 0,479 | 0,1037 |
| ср. | | | | | | | 0,0484 | 1116 | 638 | 0,469 | 0,478 | 0,7541 |

Таблица 1.24

Экспериментальные значения частных функций для степени перехода Re в вагоны

| Функция | Уровень | | | | | Среднее значение |
|----------------|---------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| Y ₁ | 0,455 | 0,636 | 0,538 | 0,384 | 0,331 | 0,469 |
| Y ₂ | 0,610 | 0,490 | 0,374 | 0,300 | 0,537 | 0,462 |
| Y ₃ | 0,450 | 0,335 | 0,543 | 0,482 | 0,533 | 0,469 |
| Y ₄ | 0,381 | 0,501 | 0,697 | 0,301 | 0,462 | 0,469 |
| Y ₅ | 0,627 | 0,437 | 0,452 | 0,381 | 0,446 | 0,469 |
| Y ₆ | 0,299 | 0,429 | 0,551 | 0,437 | 0,627 | 0,469 |

Обобщённое уравнение:

$$Y = 0,627 - 0,0000264 * (X_1 - 575)^2, \text{ дол. ед.,}$$

$$\text{или } \eta_{\text{Э Re в возг.}} = 0,627 - 0,0000264 * (T_{\text{обж}} - 575)^2.$$

$\eta_{\text{Э Re в возг.}} \text{ max}$ при $T_{\text{обж}} = 575^{\circ} \text{C}$ равно 0,627, дол. ед.

Ошибка Y с поправками на грубые промахи – **19,9 %**.

Получены экспериментальные данные и уравнение, из которых следует, что основным фактором, влияющими на степень перехода рения в возгоны при обжиге ППМ является температура обжига. В выбранных пределах при проведении эксперимента по плану: время обжига (2 – 6) час, массовая доля каолина (1-13) %, диаметр гранул (2 – 10) мм, концентрация кислорода в воздушно-кислородной смеси (20 – 100) % и количество кислорода в смеси в единицах ТНК (1 – 5) практически не влияют на степень перехода рения в возгоны.

Наоборот, при температуре $T_{\text{обж}} = 575^{\circ} \text{C}$ извлечение рения в возгоны при обжиге шихты из ППМ и каолина в неподвижном гранулированном слое максимально и составляет, как было определено выше, 0,627 (или **62,7 %**).

1.7.6 Обсуждение результатов

Выполненные исследования позволили установить новые закономерности. Так, нами получено, что со снижением концентрации кислорода в воздушно – кислородной смеси степень десульфуризации возрастает. Такой рост степени десульфуризации концентрата при прочих равных условиях можно объяснить появлением в воздушно – кислородной смеси в заданном интервале изменения концентраций O_2 (20 – 100 %) возрастающего количества инертного газа – азота.

Присутствие движущегося над обжигаемым слоем гранул азота в незамкнутой реакционной системе (мы изучали обжиг при движении воздушно – кислородного и затем газового – кислородного – потоков) способствует ускорению отвода продуктов реакции (SO_2) и, таким образом, смещению равновесия реакции окисления дисульфида молибдена вправо (известный эффект «газа – носителя»).

Конечно, если в такой воздушно – кислородной системе увеличивать количество кислорода (и пропорционально – азота), то процесс окисления пойдёт с ещё большей интенсивностью, что и получено нами, когда исследовали влияние роста количества кислорода в единицах $TНK_{O_2}$ на степень окисления MoS_2 , см. уравнения выше.

При расчёте материального и теплового балансов печи для обжига молибден концентрата (см. далее), нами принято, что на обжиг шихты подаётся воздух, но в количестве, обеспечивающем массу кислорода в единицах $TНK$ для окисления MoS_2 равным 5. Результаты расчёта показали

несколько неожиданное значение скорости газов на выходе из печи – 5,8 см/сек.

Как раз такая скорость названа характерной в [2] при организации обжига молибденитовых концентратов в печи КС. Следовательно, выполненный нами эксперимент по плану в неподвижном слое показал такие оптимальные условия обжига ($C_{O_2} = 20$, $TНК_{O_2} = 5$), которые приводят при их практической реализации к необходимости создания аппаратуры для окисления концентрата в «кипящем слое».

При этих значениях параметров степень десульфуризации будет наибольшей и составит $Y_{\text{опт}} = 87,90 \%$. (наоборот, при $C_{O_2} = 100$ и $TНК_{O_2} = 5$, т.е. в чисто кислородной среде с избытком кислорода над ТНК в 5 раз, десульфуризация меньше и равна $Y = 59,3 \%$).

Аналогичные результаты, как и следовало ожидать, получены нами при изучении влияния параметров воздушно – кислородной смеси на степень перехода молибдена из огарка ППМ в водно – аммиачный раствор. Именно при обжиге в воздухе (концентрация кислорода $C_{O_2} = 20 \%$) и при превышении количества кислорода над необходимым над ТНК для окисления MoS_2 в пять раз получены наилучшие результаты. Степень необходимого окисления дисульфида молибдена преимущественно в MoO_3 (хорошо растворим в водном растворе аммиака; MoO_2 , например, практически нерастворим, [2]) достигла при этом 89,4 %.

Задачей окислительного обжига молибденитовых концентратов является не только десульфуризация и перевод MoS_2 в MoO_3 , но и достижение максимально возможной степени возгонки рения в газовую фазу печи.

Нами в результате выполнения эксперимента по плану выявлено, что для возгонки рения оптимальной температурой является 575°C . При превышении этой температуры, как и при более низких температурах, степень возгонки рения существенно падает. Рост степени возгонки рения при подъёме температуры до 575°C можно объяснить образованием вторичного семи оксида рения (за счёт окисления кислородом сформированных при $210 - 280^\circ\text{C}$ первичных ReO_3 и ReO_2) и разложением при 400 и 460°C сформированных при более низких температурах перренатов железа и меди.

При превышении 575°C в гранулах начинают преобладать процессы спекания, что способствует протеканию вновь реакций взаимодействия соединений рения (ReS_2 и Re_2O_7) с MoO_3 и MoS_2 и образованию вторичных мало летучих оксидов ReO_2 и ReO_3 [3]. Не исключена также возможность образования перрената алюминия, связывающего часть рения в огарке.

Список источников, использованных в п.1.7

1. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента // Изд-во «Наука» / Алма-Ата: 1973, С. 37.
2. Зеликман А.Н. Молибден // Изд-во «Металлургия» / М.: 1970. С. 440.
3. Лебедев К.Б. Рений // Изд. 2-е, перераб. и доп., «Металлургиздат»/М.:1963.С.206.

1.8 Окислительный обжиг арсенопиритного концентрата.

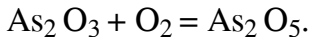
Что получим, добавив в медную шихту отражательной печи (ОП) арсенопиритный золотосодержащий концентрат? С очевидной целью – перевести золото концентрата в штейн, затем в черновую медь и, окончательно, сконцентрировать это золото в анодном шламе.

Рассмотрим поведение мышьяка при переработке в ОП шихты, если добавить в неё арсенопиритный концентрат.

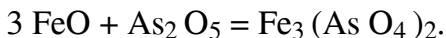
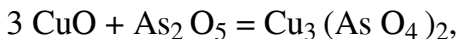
Мышьяк арсенопирита в условиях обжига при плавлении шихты вначале окисляется до летучего три оксида по известной суммарной реакции [1] :



Часть три оксида мышьяка при повышенной температуре и избытке кислорода переводится в нелетучий пента оксид мышьяка:



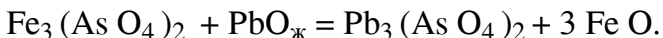
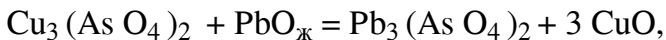
Пента оксид мышьяка образует с окислами металлов, уже имеющимися в шихте, при $(450 - 650) ^\circ\text{C}$ соли мышьяковой кислоты – арсенаты:



Арсенаты – стойкие соединения, разлагающиеся только при высокой температуре [2].

С ростом температуры пента оксид мышьяка разлагается с образованием летучего три оксида $\text{As}_2 \text{O}_3$.

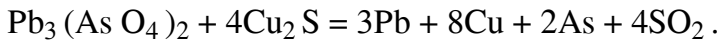
При $(900 - 950) ^\circ\text{C}$ в шихте как сульфид свинца PbS медных концентратов, так и сульфат PbSO_4 , например, промежуточных цинкового производства, добавляемых в медную шихту, в процессе реакций окисления и разложения преобразуются в жидкий оксид свинца PbO , который вступает во взаимодействие с арсенатами меди и железа:



Таким образом, мышьяк в условиях окислительных процессов подготовки шихты к плавке в отражательной печи,

является коллектором свинца.

При формировании в отражательной печи штейно-шлаковой фазы арсенаты свинца и непрореагировавшие арсенаты меди и железа частично растворяются в шлаке, частично – в штейне. При этом в штейне арсенаты восстанавливаются по реакции, аналогичной реакции в [3], например:



При выпуске штейна, следовательно, в атмосферу цеха должны выделяться (по причине высокого давления) пары свинца и мышьяка. В черновой меди и затем анодном шлаке повысится содержание свинца и мышьяка (в сравнении с плавлением шихты без арсенопиритного концентрата).

При выпуске шлака в атмосферу цеха будут выделяться летучие оксиды свинца и мышьяка от термического разложения арсенида свинца:



(При 1200 °С давление пара PbO составляет 13 атм. [4]).
В отвальных шлаках

при плавлении шихты с добавкой арсенопиритного концентрата должно быть повышенное содержание свинца и мышьяка.

Степень выделения мышьяка и свинца в атмосферу цеха и прирост массовых долей As и Pb в продуктах плавки, оче-

видно, будут повышаться при росте содержания арсенипири-та и соединений свинца в шихте ОП.

Таким образом, добавка в медную шихту ОП арсенипитного концентрата приведёт к резкому ухудшению санитарной обстановки в цехе, как, впрочем и вокруг завода (газовые выбросы в атмосферу). Кроме этого, ухудшится качество получаемой продукции.

Список источников, использованных в п. 1.8

1. Рцхиладзе В.Г. Мышьяк // Металлургия / М.: 1969. Стр. 37.

2. Лоскутов Ф.М. Металлургия свинца // Металлургия / М.: 1965. Стр. 101.

3. Металлургия меди. / Худяков И.Ф., Тихонов А.И. и др. Т.1.// Металлургия. – М.: 1977.Стр.165.

4. Физико-химические свойства окислов. / Справочник под. ред. Самсонова Г.В.// Металлургия / М.: 1978. Стр. 167.

1.9 Окислительный обжиг больших количеств отработанной фотоплёнки

Одним из наиболее распространённых способов извлечения серебра из отходов фотоплёнки, в том числе использованной, является огневой способ. В промышленных установ-

ках, кроме непосредственно печи для сжигания плёнки и приёмника золы, должно быть пыле очистное устройство.

Это чаще всего жидкостный скруббер, снабжённый циркуляционным насосом, отстойником и форсунками для распыления жидкости. Используют раствор соды, что позволяет нейтрализовать кислые продукты огневой переработки. Ниже, рисунок 1.37, приведена схема цепи аппаратов установки, на которой было переработано 25 т фотоплёнки.

Продукты сжигания отходов – золу и обезвоженные кеки скруббера по партиям

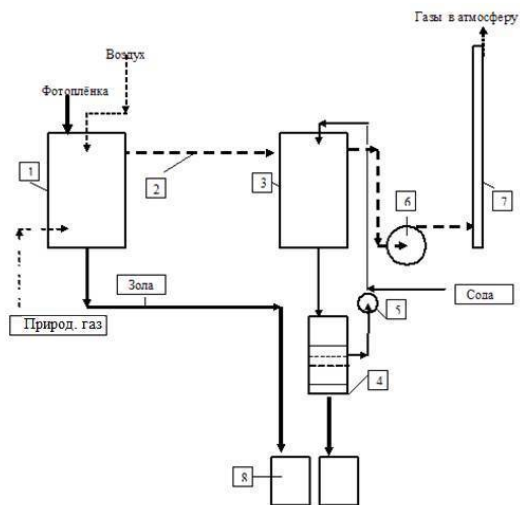


Рис. 1.37 Схема опытной установки для переработки отходов фотоплёнки

1 - печь для окисления отходов фотоплёнки, 2 - газоход, 3 - скруббер, 4 - мушкетёрский фильтр, 5 - циркуляционный насос, 6 - вентилятор, 7 - труба, 8 - сборники

отдельно взвешивали, усредняли, разравнивали в тонкий слой и опробовали.

Провели работу по уточнению методик определения содержания серебра в плёнке общеизвестными приёмами: смывом с плёнки серебросодержащего желатинового слоя горячей водой (6 час) с добавкой затем для коагуляции соды или обработкой плёнки раствором азотной кислоты (разбавленной 1 : 1).

Растворы в обоих случаях получили мутные, плохо фильтруемые и практически непригодные для определения серебра на спектрофотометре. Из-за плохой фильтруемости в дальнейшем от применения щелочных растворов для обработки плёнки отказались. Азотнокислые растворы после отделения осадка анализировали на приборе АА-200 и получили рабочую концентрацию растворов по серебру – 180 – 190 мг/л.

Осадки после сушки и взвешивания подвергали шерберновой плавке (метод

пробирного анализа) и затем купеляции веркблеев. Получили серебряные

корольки. Распределение серебра после промывки плёнки в кислый раствор составило 76 – 83 %, в осадки – 24 -17 % соответственно.

Партии отработанной фотоплёнки опробовали: случайно отбирали из мешка с отходами 2 – 3 листа фотоплёнки, их

ножницами измельчали до крупности 7 – 10 мм, перемешивали и отбирали две параллельные навески массой 20 – 30 г. Навески подвергали тигельной плавке в шихте, включающей, кроме измельчённой фотоплёнки, глёт, соду и буру.

Кроме пробирных плавок, провели определение серебра в серебросодержащем шламе объёмно-аналитическим методом Фольгарда (сущность – в 4-часовом кипячении навески в смеси серной и азотной кислот). Хотя в литературе утверждается высокая точность метода, применяя его к золе от сжигания плёнки также в итоге получили серебросодержащие осадки, распределение серебра в которых составило только лишь 37,3 – 47,6 %. При таких данных приняли решение отказаться от метода Фольгарда и проводить прямую шерберную плавку золы. Продукты плавок – шлаки повторно проверили на содержание серебра и установили, что в них может оставаться до 13 % металла от исходного. Окончательно выбрали для анализов золы двойную шерберную плавку, купеляцию веркблеев и суммирование масс серебряных корольков.

Результаты измерений и анализов позволили составить баланс серебра при огневой переработке фотоплёнки, который приведен в таблице 1.25.

Работу по обжигу 25 т фотоплёнки проводили в две смены по 8 час. При производительности 132 кг/час обжиг занял по времени 1 квартал.

При составлении баланса неоставало данных по уносу

серебра с выбросными газами. Их получили расчётным путём. Объём газов приравняли к объёму прокачиваемого через установку вентиляторного воздуха. Массу серебра с пылевыми выбросами определили по разнице массы серебра на входе (с плёнкой) и масс серебра с золой и кеком. Отнеся эту массу к объёму прокачиваемого воздуха (газов) получили $2,36 \text{ mg/m}^3$ Порядок этого значения концентрации серебра в уносных газах соответствует, на наш взгляд, действительности. Интересно, что определение КПД скруббера с учётом расчётной массы выбросов даёт значение 74 %. Это также близко действительному КПД. Конечно, для более точного баланса серебра требуется

разработка (несуществующей пока) методики контроля концентрации серебра

Таблица 1.25

Баланс серебра

после огневой переработки 25 т отработанной фотоплёнки.
Средняя производительность опытной установки -132 кг/смену.

| Параметры | Количество | Выход, % | Содержание серебра, % | Масса серебра, kg | Распре- деление серебра, % |
|----------------------------|--------------------------------------|--------------|--|-------------------------|-------------------------------------|
| <i>Загружено:</i> | | | | | |
| 1. Отработанная фотоплёнка | 25291 kg | 100,0 | 0,302 ¹⁾ | 76,445 | 100,0 |
| 2. Воздух | 1000 *10 ³ m ³ | - | - | - | - |
| Итого: | 25291 kg тв. | 100,0 | 0,302 | 76,445 | 100,0 |
| <i>Получено:</i> | | | | | |
| 1. Зола | 389,275 kg | 1,539 | 17,336 | 67,485 | 88,28 |
| 2. Кек | 45,00 kg | 0,178 | 14,660 | 6,597 | 8,63 |
| 3. Выбросы в атмосферу | 1000 *10 ³ m ³ | | 2,363 ²⁾ mg m ³ | 2,363 | 3,09 |
| Итого: | 434.275 kg тв. | 1,717 | | 76,445 | 100,00 |

¹⁾ - Средние данные пробирных анализов случайно отобранных проб.

²⁾ - Расчёт.

в пылегазовых выбросах.

Таким образом, балансовые испытания огневой переработки отработанной фотоплёнки показали, что в серебряный концентрат (золу и кеки) можно перевести до 97% металла. С учётом относительно небольших потерь серебра на специальном предприятии (при получении на нём слитков) видно, что коэффициент возврата серебра при огневой переработке плёнки может быть близок 95 %. Это значение существенно отличается от приведенных для РФ нормативов сдачи серебра после утилизации отработанной фотоплёнки – 66 %.

2. НЕОБЫЧНЫЕ СПОСОБЫ В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУР-

2.1 Получение чистого медного купороса из шлаков плавки сульфидных медных концентратов.

2.1.1 Исследование поведения меди и железа при кислотном выщелачивании огарка от сульфатизирующего обжига шлакового концентрата.

1. Методика исследований по плану.

Исследования проводили для шлакового концентрата (ШК), рациональный состав которого приведен в таблице 1.7. Там же для сравнения показан рациональный состав рудного концентрата.

Выше, п. 1.6, выполнены термодинамические расчёты и определены изобарно-изотермические потенциалы Z_T для реакций окисления кислородом сульфидов меди и железа, характерных для шлакового концентрата, в интервале температур (673 – 1073) К.

Из расчётов следует, что при обжиге до 600 °С и достаточном количестве кислорода протекают реакции сульфатизации, а присутствие сульфида меди в форме борнита добав-

ляет к сульфату меди также и оксид меди. При более высоких температурах обжига в продуктах реакций сульфат меди частично может быть замещен её ферритом.

Данные термодинамических расчётов позволили разработать методику экспериментов по извлечению меди из шлакового концентрата. Методика включает термообработку пробы концентрата в присутствии кислорода воздуха в течение заданного времени и агитационное выщелачивание огарков растворами серной кислоты при разных температурах и при добавлении окислителя. Последний применили для случаев, которые не могли быть полностью учтены в модели процесса (неполное окисление металлической меди, присутствующей в концентрате, появление металлической меди при растворении Cu_2O , образование которой не исключено при окислении сульфидов меди).

Обжиг концентрата и выщелачивание огарка проводили в неподвижном тонком слое в лабораторной установке стандартного типа при подаче избытка воздуха.

Извлечение в раствор меди и железа исследовали методом математического планирования эксперимента. Изучали влияние шести факторов на пяти уровнях, см. таблицу 2.1.

Таблица 2.1

Уровни изучаемых факторов при проведении эксперимента по плану при изучении обжига и выщелачивания шлакового концентрата с содержанием $\text{Cu} = 18,61\%$.

| Фактор | Уровень | | | | |
|---|---------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| X_1 , температура обжига, $^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{об}}$ | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| X_2 , время обжига, час, $\tau_{\text{об}}$ | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 |
| X_3 , концентрация серной кислоты, %, $\text{Сн}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| X_4 , расход окислителя, мл/15мин, $V_{\text{ок}}$ (пергидроль, 60 %) | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 |
| X_5 , время выщелачивания, час, $\tau_{\text{вщ}}$ | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 |
| X_6 , температура выщелачивания $^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{вщ}}$ | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |

При обжиге ШК определяли влияние температуры и времени; при выщелачивании огарка исследовали влияние концентрации серной кислоты, расхода окислителя (концентрированная перекись водорода H_2O_2 , которую дозированно подавали в перемешиваемую пульпу каждые 15 мин), времени выщелачивания и температуры пульпы. Число оборотов мешалки лабораторного реактора – 180 мин^{-1} .

После обжига огарки охлаждали в эксикаторе и затем определяли их массу. Взвешенные огарки хранили в герметичных условиях (в бьюксах). После выщелачивания определяли массу сухих кеков, объём фильтрата, содержание в нём Cu и Fe . Контролировали в растворе также массовую долю Zn и Pb . Для повышения точности определения извлечения меди в раствор измеряли массовую долю меди в кеках.

2 Результаты исследований и их обработка

Матрица эксперимента по плану и результаты обжига и результаты обжига шлакового концентрата и выщелачивания огарка приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Матрица эксперимента по плану и результаты обжига и выщелачивания шлакового концентрата.

| № п/п | X ₁ t обж, °С | X ₂ τ обж, час | X ₃ С нзвсч, % (мл) | X ₄ С окис лите ля, мл | X ₅ t° выщел, °С | X ₆ τ выщел, час | Вес огарка, г | Вес кека, г | Содержание железа меди в кеке % | Объем раствора, мл | Содержание в растворе, | | | | Извлечение в раствор, % | |
|-------|--------------------------------|---------------------------------|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|----------------|---|-----------------------|------------------------|-----------|------------|------------|----------------------------|-------|
| | | | | | | | | | | | Cu г/л | Fe г/л | Pb мг/л | Zn мг/л | Cu | Fe |
| 1 | 400 | 0,5 | 10 | 0,5 | 30 | 0,5 | 21,43 | 15,57 | 13,09 | 222 | 8,44 | 5,13 | 3,05 | 385 | 50,27 | 17,41 |
| 2 | 400 | 1,5 | 20 | 1,5 | 50 | 1,5 | 23,70 | 12,40 | 4,23 | 178 | 19,7 | 8,93 | 3,05 | 881 | 94,25 | 24,30 |
| 3 | 400 | 1,0 | 15 | 1,0 | 40 | 1,0 | 23,41 | 12,72 | 5,44 | 187 | 17,6 | 7,25 | 3,75 | 802 | 88,44 | 20,73 |
| 4 | 400 | 2,5 | 30 | 2,5 | 70 | 2,5 | 23,71 | 9,87 | 1,91 | 223 | 16,23 | 11,05 | 3,89 | 856 | 97,31 | 37,68 |
| 5 | 400 | 2,0 | 25 | 2,0 | 60 | 2,0 | 23,30 | 9,96 | 5,32 | 215 | 16,4 | 13,39 | 3,75 | 830 | 94,89 | 44,02 |
| 6 | 600 | 0,5 | 20 | 1,0 | 60 | 2,5 | 22,16 | 12,51 | 6,36 | 212 | 16,1 | 7,48 | 3,60 | 745 | 91,67 | 24,25 |
| 7 | 600 | 1,5 | 15 | 2,5 | 30 | 2,0 | 22,87 | 13,72 | 1,55 | 195 | 18,04 | 0,47 | 4,00 | 738 | 94,62 | 1,40 |
| 8 | 600 | 1,0 | 30 | 2,0 | 50 | 0,5 | 23,11 | 13,72 | 1,63 | 216 | 17,0 | 1,0 | 3,89 | 696 | 98,66 | 3,30 |
| 9 | 600 | 2,5 | 25 | 0,5 | 40 | 1,5 | 23,22 | 13,83 | 1,71 | 200 | 17,57 | 1,45 | 3,20 | 741 | 94,35 | 4,43 |
| 10 | 600 | 2,0 | 10 | 1,5 | 70 | 1,0 | 22,91 | 13,33 | 1,27 | 220 | 16,68 | 0,89 | 3,46 | 710 | 98,66 | 2,99 |
| 11 | 500 | 0,5 | 15 | 2,0 | 70 | 1,5 | 22,84 | 12,53 | 5,87 | 270 | 11,46 | 5,30 | 3,46 | 595 | 83,06 | 21,88 |
| 12 | 500 | 1,5 | 30 | 0,5 | 60 | 1,0 | 24,02 | 12,70 | 1,25 | 153 | 22,43 | 6,25 | 3,20 | 1080 | 92,20 | 14,62 |
| 13 | 500 | 1,0 | 25 | 1,5 | 30 | 2,5 | 24,90 | 12,91 | 2,13 | 233 | 15,11 | 3,35 | 3,20 | 738 | 94,62 | 11,94 |
| 14 | 500 | 2,5 | 10 | 1,0 | 50 | 2,0 | 24,21 | 12,91 | 0,89 | 237 | 16,2 | 2,45 | 3,30 | 713 | 99,19 | 8,88 |
| 15 | 500 | 2,0 | 20 | 2,5 | 40 | 0,5 | 24,12 | 13,22 | 1,24 | 265 | 12,95 | 2,12 | 3,46 | 592 | 92,20 | 8,59 |
| 16 | 800 | 0,5 | 30 | 1,5 | 40 | 2,0 | 19,37 | 15,96 | 12,39 | 196 | 9,32 | 1,78 | 3,30 | 96 | 49,20 | 5,33 |
| 17 | 800 | 1,5 | 25 | 1,0 | 70 | 0,5 | 19,16 | 15,87 | 12,34 | 246 | 7,8 | 1,0 | 2,84 | 55 | 51,61 | 3,76 |
| 18 | 800 | 1,0 | 10 | 2,5 | 60 | 1,5 | 19,02 | 16,12 | 11,77 | 215 | 8,3 | 0,61 | 2,84 | 29 | 47,85 | 2,01 |
| 19 | 800 | 2,5 | 20 | 2,0 | 30 | 1,0 | 19,16 | 17,37 | 17,29 | 201 | 5,43 | 0,14 | 2,70 | 7,5 | 29,30 | 0,43 |
| 20 | 800 | 2,0 | 15 | 0,5 | 50 | 2,5 | 18,82 | 15,92 | 11,58 | 216 | 8,36 | 0,84 | 2,84 | 38 | 48,66 | 2,78 |
| 21 | 700 | 0,5 | 25 | 2,5 | 50 | 1,0 | 19,72 | 15,62 | 13,96 | 259 | 6,04 | 2,23 | 3,24 | 176 | 41,94 | 8,83 |
| 22 | 700 | 1,5 | 10 | 2,0 | 40 | 2,5 | 20,72 | 15,80 | 11,07 | 295 | 7,46 | 0,22 | 3,24 | 155 | 59,14 | 0,99 |
| 23 | 700 | 1,0 | 20 | 0,5 | 70 | 2,0 | 19,65 | 14,34 | 11,32 | 221 | 10,34 | 4,30 | 3,11 | 267 | 61,56 | 14,55 |
| 24 | 700 | 2,5 | 15 | 1,5 | 60 | 0,5 | 19,41 | 16,33 | 13,20 | 218 | 8,43 | 0,39 | 2,43 | 46 | 49,46 | 1,3 |
| 25 | 700 | 2,0 | 30 | 1,0 | 30 | 1,5 | 19,38 | 17,06 | 14,45 | 197 | 6,61 | 0,22 | 3,38 | 29 | 34,95 | 0,66 |

Навеска шлакового концентрата – 20 г. Массовая доля меди в концентрате – 18,61%; железа – 32,7%; свинца – 1,1%; цинка – 1,15%.

Результаты обработки данных эксперимента по плану показали следующее:

– обобщённое уравнение для определения извлечения меди из огарка шлакового концентрата в раствор при обжиге концентрата в интервале (400 – 600) °С имеет вид:

$$Y_T = (\prod Y_{i_T}) / Y_{cp}^{n-1} =$$

$$\begin{aligned}
 &= 2,52 * 10^{-6} * [97,5 - 0,00093 * (X_1 - 562)^2] [78,62 - \\
 &11,545 * (X_2 - 1,62)^2] * \\
 &* [68,06 + 0,266 * X_3] [60,0 + 8,28 * X_6], \%, (1)
 \end{aligned}$$

и при обжиге в интервале $(600 - 800)^0 \text{ C}$:

$$\begin{aligned}
 Y_T &= (\Pi Y_{i_T}) / Y_{cp}^{n-1} = \\
 &= 2,52 * 10^{-6} * [45,0 + 0,00125 * (X_1 - 800)^2] [78,62 - \\
 &11,545 * (X_2 - 1,62)^2] * \\
 &* [68,06 + 0,266 * X_3] [60,0 + 8,28 * X_6], \%. (2)
 \end{aligned}$$

Ошибка уравнений (1) и (2) $\pm 12,45$ абс. %.

– Обобщённое уравнение для определения извлечения железа из огарка шлакового концентрата в раствор при обжиге концентрата в интервале

$(400 - 800)^0 \text{ C}$:

$$\begin{aligned}
 Y_T &= \Pi Y_{i_T} = \\
 &= 6,6 * 10^{-4} * [2,23 + 0,000146 * (X_1 - 800)^2] [15,0 - 0,041 * \\
 &(X_3 - 25)^2] * \\
 &* [-4,4 + 0,313 X_5] [3,87 + 4,85 X_6], \%. (3)
 \end{aligned}$$

При оптимальных: температура обжига $X_1 = 560^0 \text{ C}$, время обжига $X_2 = 1,62$ час, концентрация серной кислоты X_3

= 30 %, температура выщелачивания $X_5 = 30^0\text{C}$ и время выщелачивания $X_6 = 2,5$ час, когда расчётное извлечение меди в раствор достигает 100 %, расчётное извлечение железа в раствор равно:

$$Y_T = 6,6 * 10^{-4} * 11,35 * 13,98 * 4,99 * 16,00 = 8,37 \%,$$

что, например, при $J : T = 2$ даёт концентрацию железа в сульфатном медном растворе 13,73 г/л.

3 Обсуждение результатов работы

Как видно из уравнений для извлечения меди в раствор, после температуры обжига 600^0C извлечение резко падает, что говорит о другом механизме окисления сульфидов в концентрате.

Из результатов исследований по плану следует, что обжиг шлакового концентрата в неподвижном слое при избытке воздуха при условиях: температура – 560^0C , время – 1,62 часа позволяет практически полностью перевести медьсодержащие сульфиды концентрата частично в оксиды меди и остальное – в сульфат меди. Об этом свидетельствует как высокая степень извлечения меди в раствор (таблица 2.2) так и тот факт, что экстраполяция зависимости извлечения Cu от концентрации серной кислоты приводит при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0$ к переводу меди в раствор, по уравнению (1), в размере 68,06 %. При этом уравнение для извлечения в раствор железа даёт отрицательное значение, что можно интерпретировать,

как отсутствие железа в растворе.

Действительно, известно, что при температурах (480 – 520) °С сульфаты железа разлагаются или, если процесс разложения не завершился полностью – значительно хуже растворяются в воде, чем сульфат меди. Причиной же высокой концентрации железа в сульфатном растворе при кислотном выщелачивании является, очевидно, воздействие серной кислоты на вновь образовавшиеся при сульфатизации ШК «свежие» оксиды железа.

Таким образом, выполненные исследования по плану показали, что при определённых условиях окислительной термообработки шлакового концентрата (560 ± 40 °С) можно последующим кислотным выщелачиванием добиться глубокого извлечения меди в раствор – 95,6 % (таблица 2.2). Однако при этом остаётся высокое содержание кислоты в растворе (следует из балансовых расчётов) и, главное, в раствор переходит большое количество железа, до 14 г/л.

В то же время, после обжига шлакового концентрата вблизи 560 °С, по крайней мере, половина меди находится в форме сульфата и её можно затем извлечь из огарка водой, практически не затронув в кеке железо. Это и было использовано при дальнейшем проведении работы.

2.1.2 Извлечения из огарка шлакового концентрата меди водой.

Получение кристаллического пяти водного сульфата меди.

Извлечение меди из огарка шлакового концентрата проводили водой с навесками массой (100 – 150) г. Чтобы получить достаточно большое количество огарка (более 2 кг), шлаковый концентрат обжигали в муфельной лабораторной печи в периодически перемешиваемом слое массой проб по 500 г при (520 – 600) °С в течение (2,5 – 3) час и при контролируемом (избыточном) доступе воздуха к слою.

Накопленный огарок перемешивали, отбирали пробу на анализ и герметизировали. В огарке определяли содержание меди, железа и цинка.

Выщелачивали огарок при $J : T = 2 : 1$ в интенсивно перемешиваемом слое при температуре (55 – 60) °С. По окончании выщелачивания пульпу охлаждали, фильтровали на нутч – фильтре, кек промывали водой до появления прозрачного фильтрата, определяли суммарный объём фильтрата и анализировали его на содержание контролируемых элементов.

Кек после сушки взвешивали, смешивали и анализировали на содержание меди, железа и цинка.

Исследовали влияние времени на степень извлечения в раствор меди и железа при водном выщелачивании огарка шлакового концентрата после сульфатизации. Кроме этого контролировали поведение цинка. В растворах опытов №2 и 4 анализировали массовую долю золота. Результаты извле-

чения в раствор меди, железа и цинка из огарка приведены в таблице 2.3.

Хотя нами было выбрано достаточно малое время выщелачивания водой огарка – 0,5 час, не удалось установить время «разгона» процесса растворения CuSO_4 . Уже при этом времени в раствор перешло наибольшее количество, более 40 % исходной меди. Это говорит о практическом отсутствии диффузионных сопротивлений и доступности жидкой фазы к сульфату меди. Следовательно, при протекании реакций окисления сульфидов в шлаковом концентрате в период сульфатизации сульфат меди формировался на поверхности оксидов меди (железа).

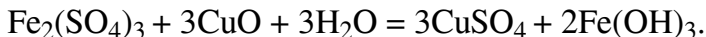
Обращает на себя внимание снижение распределения железа в раствор с ростом времени выщелачивания, что, по-видимому, свидетельствует о протекании «обратной» реакции после прохождения определённого времени

Таблица 2.3

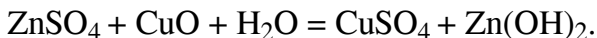
Влияние времени выщелачивания водой на извлечение в раствор Cu, Fe и Zn из огарка после сульфатизирующего обжига шлакового концентрата. Масса огарка – 130 г, температура раствора - 55 – 60 °С, Ж; Т = 2 : 1. В огарке Cu – 17,4 %, Fe – 33,3 %, Zn – 1,05 %.

| № п/п | Время час | Объём фильт. мл | Масса кека, г | Содержание в растворе, г/л | | | Распределение в растворе, % | | |
|-------|-----------|-----------------|---------------|----------------------------|------|-----|-----------------------------|------|------|
| | | | | Cu | Fe | Zn | Cu | Fe | Zn |
| 1 | 0,5 | 33 | 116,4 | 34,4 | 0,55 | 1,0 | 44,73 | 0,41 | 23,3 |
| 2 | 1,0 | 285 | 117,2 | 38,3 | 0,62 | 1,2 | 43,03 | 0,40 | 24,1 |
| 3 | 1,5 | 295 | 117,7 | 37,7 | 0,55 | 1,2 | 43,84 | 0,36 | 25,0 |
| 4 | 2,0 | 325 | 118,1 | 31,8 | 0,36 | 1,0 | 40,74 | 0,26 | 22,9 |

«очистки» поверхности оксидов меди от сульфата меди:



Интересно, что одновременно падает и распределение цинка в раствор. Возможно, протекает реакция:



Из таблицы 2.3 видно, что однократное выщелачивание водой огарка при Ж : Т = 2 : 1 при 60 °С не позволяет получить раствор с концентрацией меди более 40 г/л. Для повышения концентрации меди в растворе провели двукратное выщелачивание, т.е. в раствор от первого выщелачивания вновь добавили свежий огарок и операцию повторили. В итоге получили раствор сульфата меди с содержанием Cu – 65,4 г/л. Такой раствор в процессе горячей очистки от железа можно затем выпарить до половины и получить концентрированный горячий раствор с содержанием меди 120 -140 г/л, пригодный для производства медного купороса.

В растворе после его двукратной обработки огарком получили массовую долю железа – 2,0 г/л.

Полученные затем при полупромышленных испытаниях растворы сульфата меди применили для изготовления медного купороса, рисунок 2.1. Результаты испытаний легли за-

тем в основу создания *нового способа переработки сульфидных медных концентратов*.

Основной объём работ по получению высококачественного купороса был связан с очисткой «полупромышленного» раствора от двухвалентного железа, содержание которого колебалось в растворах (по партиям) – от 5,8 до 6,9 г/л.

Для глубокой очистки раствора от железа (до 100 – 150 мг/л) потребовалось применение свежобразованного оксида меди, который получали из собственного очищенного раствора сульфата меди добавкой в горячий раствор 20 % раствора гидроксида натрия. В укрупнено – лабораторных условиях, при продувке воздухом горячего раствора сульфата меди, загрязнённого железом, необходимой степени очистки удалось достигнуть при повышении ТНК меди на осаждение железа до 2,6 – 2,8 раз.

После фильтрации раствора и выведения медно-мышьякового (железистого) кека, раствор подкислили, упарили до 200 г/л и осадили кристаллы со степенью перевода меди из раствора в твёрдое – (60 – 62) %. Через сутки от кристаллов отсасывали маточник, промывали водой и сушили при (100 – 105) °С.

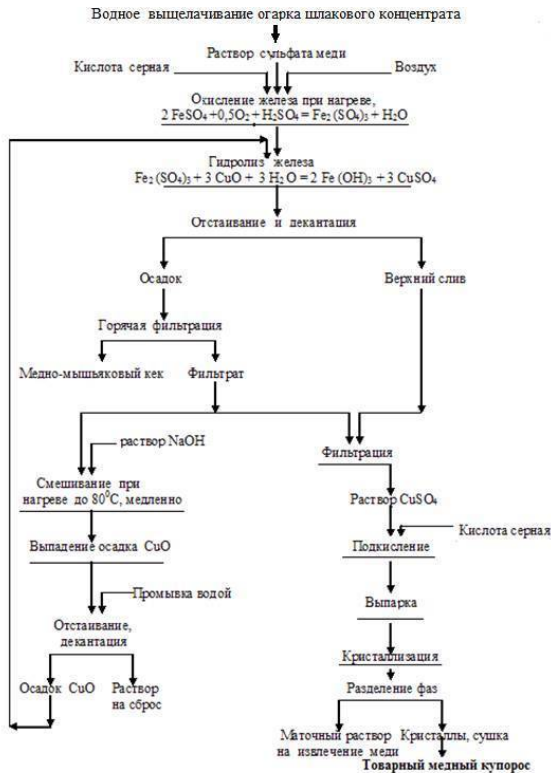


Рис. 2.1 Технологическая схема получения медного купороса высших марок

Анализы опытной партии полученного продукта, показали следующие данные, % : (в скобках – нормы по ГОСТ 19347-99 для марки А, высший сорт): массовая доля меди – 27,31 (не менее 25,20), массовая доля мышьяка – не обнаружено (не более 0,002), массовая доля железа – 0,017 (не бо-

лее 0,020), массовая доля свободной серной кислоты – 0,025 (не более 0,20), массовая доля нерастворимого в воде остатка – 0,022 (не более 0,03).

Обращает на себя внимание низкое содержание в пробах мышьяка – не более 0,001%. Это объясняется тем, что в шлаковом концентрате по данным анализов его массовая доля не превышает 30 г/т или 0,003%, что вызвано большим давлением паров оксидов мышьяка при высокотемпературной плавке медных концентратов. Также, при избытке соединений железа в шлаках, форма нахождения мышьяка в них – нерастворимый ферро арсенид FeAs_2 .

2.2 Получение глета для пробирного анализа из свинца и воды



Глёт свинцовый для пробирного анализа; получен из свинца, воздуха и воды.

2.3 Получение дицианоаурата калия (I) из отходов гальванического производства.

Вторичные драгоценные металлы, как правило, формируются больше в промышленной сфере, чем в бытовой. Так, вторичное золото (и серебро) мы фиксировали в электронных приборах (списанные ЭВМ старых поколений и ПК, множительная техника), в жидких отходах гальванических производств, в фотобумаге и киноплёнке (последние содержат только серебро).

Утилизация вторичных драгметаллов может быть организована на предприятии, имеющем, кроме разрешительных документов и соответствующих инструкций, обученный персонал, необходимые реагенты и условия, обеспечивающие безопасность работ.

Технологическая схема переработки вторсырья на таком предприятии не обязательно должна заканчиваться получением марочного металла. Это может быть либо товарная соль, имеющая спрос, либо концентрат, направляемый по договору на переработку на специализированное металлургическое предприятие.

В качестве примера приведём принципиальную технологическую схему получения из отработанных электролитов золочения соли – калия дицианоаурата (I), $\text{KAu}(\text{CN})_2$, ч.д.а., рисунок 2.2.

Как видно из схемы, раствор (после входного контроля на содержание золота и определения pH) обрабатывают с целью доведения pH до 8. При этом образуется желеобразный осадок, в котором, как показал анализ, имеется

повышенное содержание фосфатов. Этот осадок отделяют от раствора на объёмном фильтре, сушат и затем обжигают в печи с получением твёрдого рассыпчатого продукта – золы.

Далее, например химическим способом, высаживают из раствора золото, которое диспергируют и затем направляют на растворение в растворе цианида калия. Полученный золотосодержащий раствор каскадно (в несколько этапов) выпаривают (медленно – иначе повысятся потери золота с паром), соль промывают ледяной водой, отделяют на фильтре и сушат. Партии соли объединяют, тщательно (защитив органы дыхания противопылевым респиратором) перемешивают и определяют золото и примеси в соответствии с требованиями ГОСТ на дицианоаурат калия (I).

Сборы маточных растворов объединяют, выпаривают, сушат, добавляют к золе и направляют на извлечение золота. Последнее также используют в цикле производства соли.

Опыт освоения такой технологии отражён в нижерасположенном балансе золота, таблица 2.4. Видно, что его прямое

извлечение из отработанных растворов золочения достигает 96,29 %, а потери золота не превышают 2,0 % от исходного в растворе (потери должны соответствовать разработанному, утверждённому на предприятии и согласованному с Пробирной палатой «Нормативу потерь»).

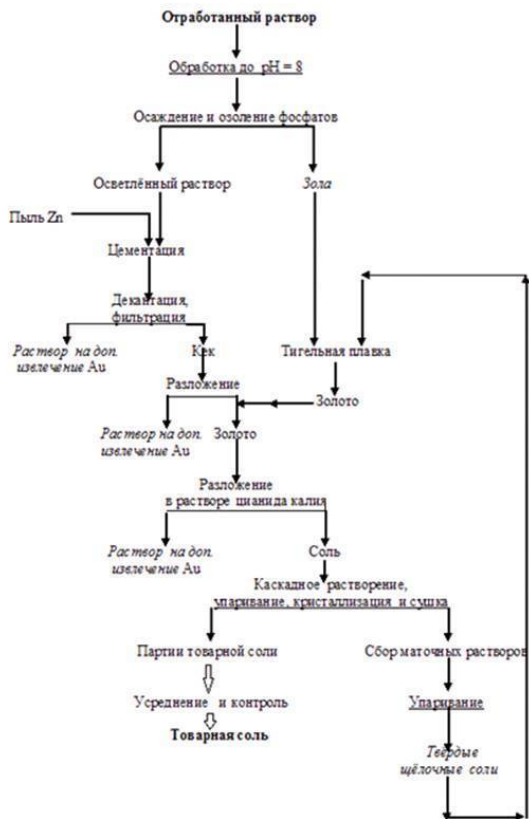


Рис. 2.2. Принципиальная технологическая схема получения из отработанных электролитов золочения соли - калия дицианоурата (II), KAu(CN)_2 , ч.з.а.

Таблица 2.4

**Баланс золота при получении калия дицианоаурата (I), ч.д.а.
из отработанных золотосодержащих электролитов**

| Параметры | Количество | | Содержание золота, % (г/л), по данным: | | | Масса золота г | Распределение золота % |
|---------------------------------------|------------|-------|--|--------------------------|---------------------|-----------------|------------------------|
| | г | л | Заказчика ¹ | Исполнителя ² | Среднее значение | | |
| <i>Загружено:</i> | | | | | | | |
| - электролит отработанный I | - | 231,0 | (10,82) | - | (10,82) | 2499,0 | 98,24 |
| - электролит отработанный II | - | 0,23 | - | (15,77) | (15,77) | 3,627 | 0,14 |
| золото металлическое ³ | 37,43 | - | - | 99,99 | 99,99 | 37,43 | 1,47 |
| золото металлическое ³ | 3,92 | - | - | 99,00 | 99,00 | 3,881 | 0,15 |
| реагенты | - | 174,0 | - | - | - | - | - |
| Всего: | | | | | | 2543,9 | 100,00 |
| <i>Получено:</i> | | | | | | | |
| соль, партия №1 | 739,64 | - | 65,710 | 67,470 | 66,590 | 492,526 | 19,36 |
| соль, партия №2 | 707,28 | - | 66,730 | 67,120 | 66,925 | 473,347 | 18,61 |
| соль, партия №3 | 1250,0 | - | 67,878 | 68,190 | 68,034 | 850,425 | 33,43 |
| соль, партия №4 | 923,86 | - | 67,930 | 68,280 | 68,105 | 629,195 | 24,73 |
| соль, контрольные пробы | 6,00 | - | - | - | 67,688 ⁶ | 4,061 | 0,16 |
| Итого: | | | | | | 2449,554 | 96,29 |
| - золото металлическое ² | 44,00 | - | - | 99,00 | 99,00 | 43,560 | 1,71 |
| - технологические потери в том числе: | | | | | | 50,786 | 2,00 |
| - в растворах ⁴ | | 405,0 | (0,026) | (0,026) | (0,026) | 10,53 | 0,41 |
| - механические потери | | | | | | 24,326 | 0,95 |
| - «невязка» баланса | | | | | | 15,93 | 0,64 |
| Всего: | | | | | | 2543,9 | 100,00 |

¹ - Незавершенное производство соли в предыдущем году, из разных сырьевых источников.

² - Незавершенное производство соли в последующем году, золото подлежит дальнейшей переработке для получения калия дицианоаурата (I), ч.д.а.

^{3,4} - Результаты анализов, соответственно, в лабораториях Заказчика и Исполнителя.

⁵ - Растворы подлежат переработке на спецпредприятии с последующим отнесением извлеченного золота Заказчику.

⁶ - Расчётное значение.

2.4 Формула красной ртути?

Если принять за основу гипотезу о существовании т.н. «красной» ртути, то можно предложить к рассмотрению следующую схему формирования макро-молекул пироантимо-

ната ртути или полипироантимоната ртути (под действием иницирующего излучения в среде кислорода, см. патент РФ № 2077159).

Применим способ изложение материала в виде структурных формул, где одна чёрточка между атомами в молекуле означает электронную связь (например, между ионами металла и кислорода в оксиде).

Схема образования сложного оксида – пироантимоната ртути – из оксидов ртути и сурьмы приведена на рисунке 2.3.

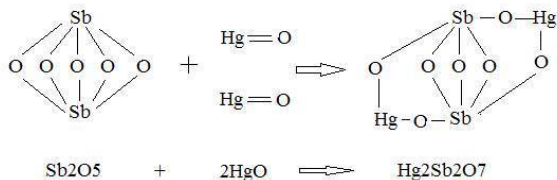


Рис 2.3 Формальная схема образования сложного оксида - пироантимоната ртути $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ из оксидов сурьмы (V) и ртути Hg (II). Формулы - структурные.
— - Валентная связь.

При энергетическом воздействии на соль возможна перестройка связей между ионами металлов и кислорода и «сшивание» молекул $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ в линейную макромолекулу $(\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_n$, как это показано на рисунке 2.4.

Наконец, возможна схема двумерной макромолекулы $[(\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_n]_m$, что видно на рисунке 2.5:

Молекулу М на рисунке 2.5 точнее будет представить в форме такой же молекулы, но со связями— 7 отрицательных

и 7 положительных, см. рисунок 2.5.1.

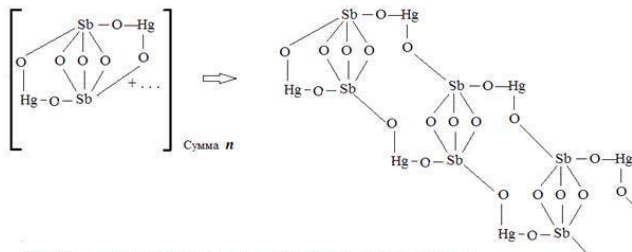


Рис. 2.4 Формальная схема образования линейной (одномерной) макромолекулы $[(Hg_2Sb_2O_7)]_n$

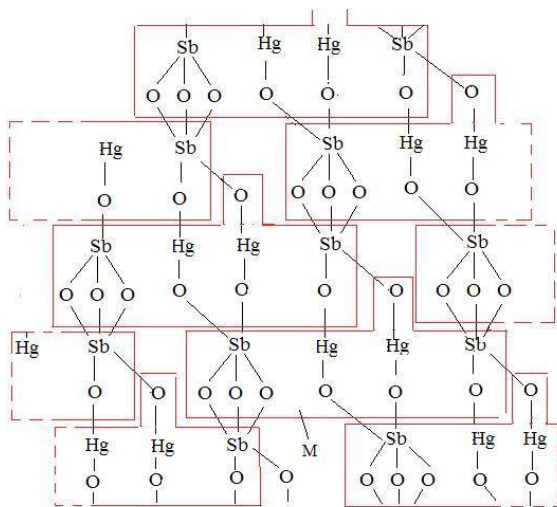


Рис. 2.5 Структурная схема двумерной макромолекулы пиро-антимоната ртути $[(Hg_2Sb_2O_7)]_n$

M - молекула $Hg_2Sb_2O_7$

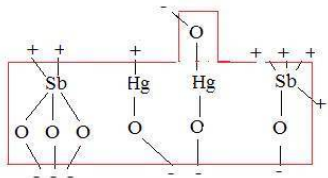


Рис. 2.5.1 Элемент макромолекулы на рис 2.5

Можно построить молекулу $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (из ионов в форме шаров), в определённом масштабе с учётом величин действительных радиусов ионов сурьмы, ртути и кислорода, рисунок 2.6.

«Удачное» сочетание размеров этих ионов делает молекулу пироксидантата в значительной степени компактной, как и двумерную макромолекулу полипироксидантата, см. рисунок 2.7. Можно предположить, что именно это может явиться причиной высокой плотности продукта (до 20 г/см^3), который называют «красной» ртутью.

На очереди – построение структурной формулы и эскиза трёхмерной макромолекулы полипироксидантата ртути $\{[(\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_m]_n\}_p$.

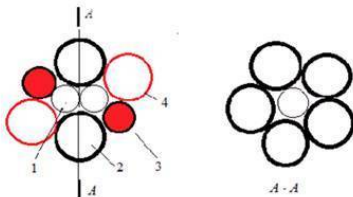


Рис. 2.6 Эскиз молекулы пироантимоната ртути $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$
 1 - ион $\text{Sb} +5$ ($r = 0,06$ нм);
 2, 4 - ионы кислорода $\text{O} -2$ ($r = 0,14$ нм), соответственно,
 оксида сурьмы и оксида ртути;
 3 - ион ртути $\text{Hg} +2$ ($r = 0,10$ нм). Масштаб 200 000000 : 1

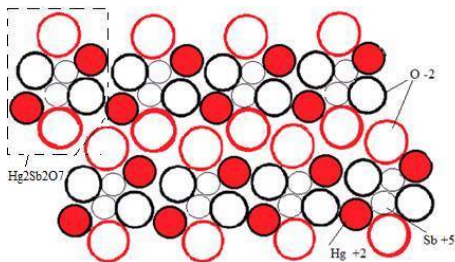


Рис. 2.7 Макромолекула полипироантимоната ртути $[(\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)_n]$:
 Масштаб 200 000000 : 1

3. НЕКОТОРЫЕ ПРИЁМЫ ЗАЩИТЫ ПРИРОДЫ

3.1 Технологические схемы и балансы металлургической переработки лома и отходов цветных металлов.

Из вторичного металлургического сырья, имеющего наи-

большой сбор (в виде лома и отходов), интерес представляют вторичный алюминий, медь и свинец. Эти виды сырья позволяют получить цветные металлы в сплавах алюминия, меди и свинца, а также соли свинца (последние – после разделки использованных свинцовых аккумуляторов).

Технологические схемы производства вторичных сплавов из лома и отходов основываются в первую очередь на выполнении требований ГОСТ 1639-93 «Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия» и определяют выбор аппаратного оформления процесса.

Ниже на рисунках 3.8 – 3.11 приведены технологические схемы подготовки к переработке и получения вторичных алюминиевых сплавов, получения медных сплавов, а также технологическая схема утилизации свинцовых аккумуляторных батарей.

В соответствии со схемами и на основании практических и расчётных данных составлены балансы алюминия, меди, свинца и сурьмы при переработке их (алюминия и меди) ломов и отходов, а также отработанных (и бракованных) свинцовых аккумуляторных батарей. Балансы даны в таблицах 3.1 – 3.3.

Приведенные данные явились основой для составления технологических инструкций с учётом современных требований к производству – рисунки 3.12 и 3.13.

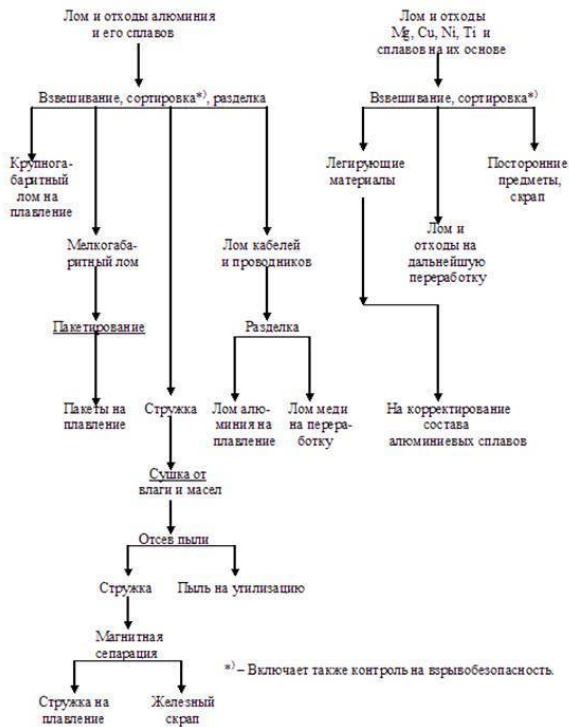


Рис. 3.8 Технологическая схема подготовки лома и отходов сплавов цветных металлов к производству вторичных алюминиевых сплавов

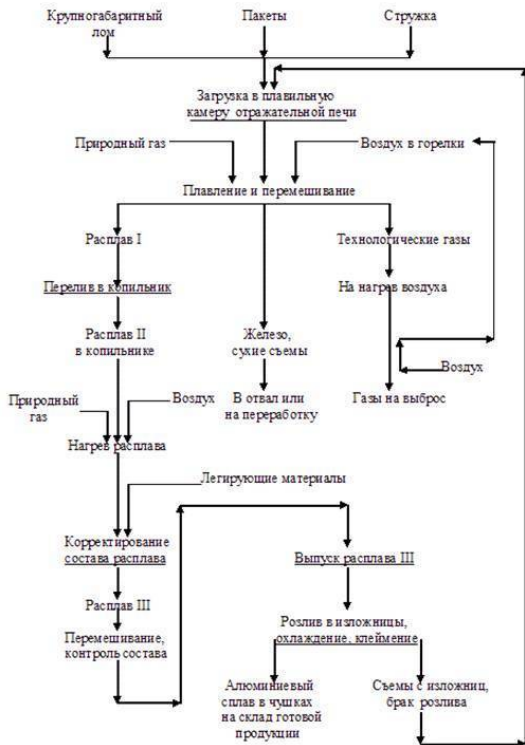


Рис. 39 Технологическая схема производства вторичных алюминиевых сплавов

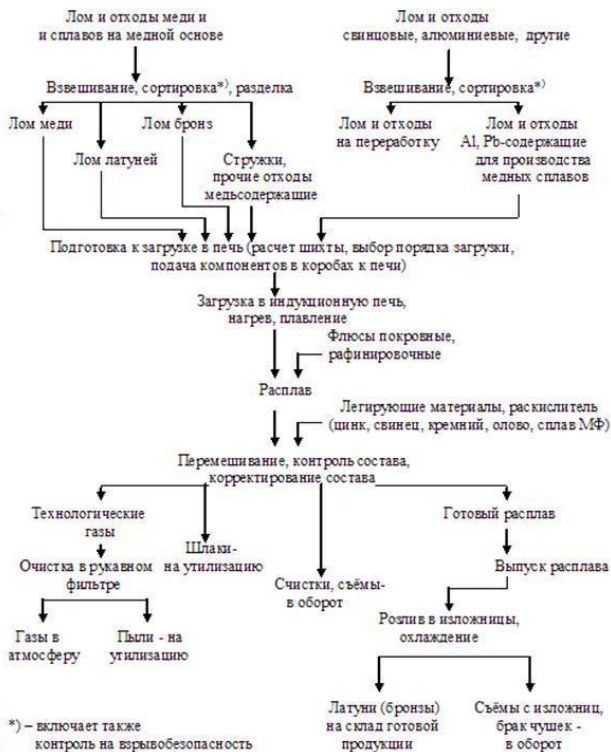


Рис. 3.10 Технологическая схема производства вторичных медных сплавов

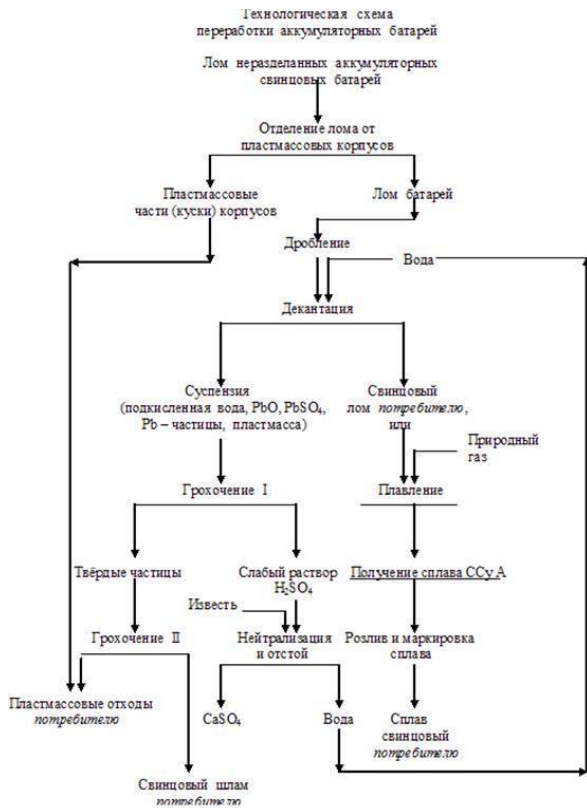


Рис. 3.11 Технологическая схема переработки аккумуляторных батарей

Таблица 3.1

Баланс алюминия

при производстве вторичных алюминиевых сплавов
из алюминиевого лома и отходов по усреднённым данным за 2 года

(Расчёт на 100 кг твёрдой, сухой шихты)

| Параметры | Выход, kg | Содержание Al, % | Масса Al, kg | Распределение Al, % |
|---|---------------|---------------------|-----------------|------------------------|
| Загружено: | | | | |
| 1. Al лом и отходы | 97,83 | 86,09 | 84,22 | 100,00 |
| класс А - | | | | |
| -алюминий нелегир.(грI), | 18,13 | 98,85 | 17,92 | 21,40 |
| -шихта (гр.II- IX), | 52,64 | 85,80 | 45,17 | 53,62 |
| -шихта (гр.X-XI); | 22,50 | 83,60 | 18,81 | 22,20 |
| класс Б - | 3,48 | 57,80 | 2,01 | 2,40 |
| класс Г - | 1,08 | 28,90 | 0,31 | 0,38 |
| 2. Легированные материалы | 2,17 | - | - | - |
| в том числе: | | | | |
| -кремний | 1,114 | - | - | - |
| -марганец | 0,045 | - | - | - |
| -медь в ломе, | 0,875 | - | - | - |
| -никель, | 0,013 | - | - | - |
| -титан, | 0,039 | - | - | - |
| -магний в ломе | 0,084 | - | - | - |
| Итого, сырьё и материалы: | 100,0 | 84,22 | 84,22 | 100,00 |
| 3. Кислород воздуха | | | | |
| | 11,4 | | | |
| Итого: | 111,4 | 75,60 | 84,22 | 100,00 |
| Получено: | | | | |
| 1. Сплавы Al | 84,92 | 85,63 | 72,72 | 86,35 |
| в том числе: | | | | |
| -AK5 M2 | 48,16 | 85,85 | 41,35 | 49,10 |
| -AK5 M2 П | 0,47 | 87,40 | 0,41 | 0,49 |
| -AK7 | 7,09 | 87,50 | 6,20 | 7,36 |
| -AK7 П | 2,19 | 87,85 | 1,92 | 2,28 |
| -AK5 M7 | 1,04 | 82,00 | 0,85 | 1,01 |
| -AK12 M2 MgH | 1,48 | 80,15 | 1,19 | 1,41 |
| -AB-S7 | 24,46 | 85,05 | 20,80 | 24,70 |
| 2. Сухие съёмы (шлаки) и механические потери | 23,31 | 44,28 | 10,32 | 12,25 |
| 3. Угар | 3,17 | 37,22 | 1,18 | 1,40 |
| Итого: | 111,40 | - | 84,22 | 100,00 |

Таблица 3.2 **Баланс меди**
при производстве вторичных медных сплавов из медного лома и отходов по
усредненным данным за 2 года

(Расчёт на 100 кг твёрдой, сухой шихты)

| Параметры | Выход, кг | Содержание Cu, % | Масса Cu, кг | Распределение Cu, % |
|------------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------|------------------------|
| Загружено: | | | | |
| 1. Си лом и отходы: | 98,37 | 83,21 | 81,85 | 99,94 |
| в том числе: | | | | |
| - лом меди, | 49,25 | 94,5 | 46,54 | 56,83 |
| - лом латуни, | 41,84 | 76,0 | 31,80 | 38,83 |
| - лом бронз, | 4,28 | 82,0 | 3,51 | 4,28 |
| - лом алюминия | 3,00 | - | - | - |
| 2. Легировочные материалы: | 1,63 | 3,07 | 0,05 | - |
| в том числе: | | | | |
| -цинк, | 0,34 | 0,03 | - | - |
| -кремний кристаллический, | 0,89 | - | - | - |
| -свинец, | 0,02 | - | - | - |
| -сплав Мф, | 0,05 | 91,0 | 0,05 | 0,06 |
| -сплав оловянно - свинцовый | 0,33 | - | - | - |
| Итого, сырьё и материалы: | 100,0 | 81,90 | 81,90 | 100,0 |
| 3. Флюсы | 3,0 | - | - | - |
| 4. Кислород воздуха | 3,8 | - | - | - |
| Итого: | 106,8 | 76,69 | 81,90 | 100,0 |
| Получено: | | | | |
| 1. Сплавы вторичные медные: | 92,33 | 83,18 | 76,80 | 93,77 |
| в том числе: | | | | |
| - ЛК, | 7,62 | 81,0 | 6,17 | 7,53 |
| - ЛК2, | 28,24 | 81,0 | 22,87 | 27,92 |
| - ЛС, | 0,24 | 60,0 | 0,14 | 0,17 |
| - ЛОС, | 10,77 | 74,0 | 7,97 | 9,73 |
| - Бр А 10 ЖЗ | 38,28 | 88,0 | 33,69 | 41,14 |
| - Бр ОЗ Ц6 С5 | 2,74 | 84,2 | 2,31 | 2,82 |
| - Бр О5 Ц6 С5 | 4,44 | 82,2 | 3,65 | 4,46 |
| 2. Сухие сьемы (шлаки) | 6,37^{а)} | 73,31 | 4,67 | 5,70 |
| 3. Угар, пыли | 2,80 | 6,8 | 0,19 | 0,24 |
| 4. Технологические газы | 5,00 | - | - | - |
| 5. Механические потери | 0,30 | 81,0 | 0,24 | 0,29 |
| Итого: | 106,8 | - | 81,90 | 100,0 |

^{а)} - Шлаки подлежат переработке на металлургическом предприятии.

Таблица 3.3 **Балансы свинца и сурьмы**
 при переработке неразделанных аккумуляторных батарей и производстве
 из них свинцового лома и шлама по усредненным данным за 2 года.

(Расчет на 100 кг аккумуляторных батарей)

| Параметры | Выход кг | Содержание, % | | Масса, кг | | Распределение, % | |
|---|---------------|---------------|-------------|--------------|-------------|------------------|---------------|
| | | Pb | Sb | Pb | Sb | Pb | Sb |
| Загружено: - неразделанные аккумуляторные батареи | 100,00 | 83,99 | 3,26 | 83,99 | 3,26 | 100,00 | 100,00 |
| Итого: | 100,00 | 83,99 | 3,26 | 83,99 | 3,26 | 100,00 | 100,00 |
| Получено: | | | | | | | |
| - свинцовый лом | 70,00 | 94,80 | 4,15 | 66,36 | 2,91 | 79,01 | 89,20 |
| - свинцовый шлам | 25,00 | 66,83 | 0,90 | 16,71 | 0,22 | 19,90 | 6,75 |
| в том числе: | | | | | | | |
| - сульфат свинца PbSO ₄ * | 14,61 | 51,67** | - | 7,55 | 0,22 | 8,99 | 6,75 |
| - оксид свинца PbO | 2,55 | 92,83 | - | 2,37 | - | 2,82 | - |
| - пероксид свинца PbO ₂ | 7,84 | 86,62 | - | 6,79 | - | 8,09 | - |
| - лом пластмассовый | 3,85** | | | - | - | - | - |
| - угар, пыли и механические потери | 1,15 | 80,00 | 11,00 | 0,92 | 0,13 | 1,09 | 3,99 |
| Итого: | 100,00 | | | 83,99 | 3,26 | 100,00 | 100,00 |

* - Предположительно, содержит также примесь серной кислоты и сульфатов других металлов.

** - В том числе плёнки органического происхождения в шлаках - в количестве 0,96 кг.



Рис. 3.12 Тигельная индукционная печь для выплавки медных сплавов

Рис. 3.13 Отражательная печь для выплавки алюминиевых сплавов

3.2 Экологически чистый способ утилизации ртутных люминесцентных ламп.



Линейная люминесцентная ртутная лампа

Демеркуризация ламп, как известно – это «обезртучивание» двух видов ламп: бракованных и отработанных. Бракованные лампы формируются при их производстве. Технология демеркуризации таких ламп заключается в механическом отделении стекло боя и колпачков (лампы предварительно дробят) от порошкового люминофора, куда переходит мелкокапельная ртуть.

Отделение проводят на мелкоячеистом вибросите. Ртутно-люминофорный шлам для обеззараживания смешивают, например, с серой, и, после его накопления в герметичных контейнерах, вывозят на специализированное предприятие

для переработки. Стекло бой бракованных ламп, как и колпачки, могут быть использованы в обороте, [1].

Внешне достаточно простую и в чём-то привлекательную (на малой

площади можно поместить установку высокой производительности), не

требующую сложного оборудования, эту технологию, как нам представляется – необоснованно, применяют в некоторых регионах также для демеркуризации отработанных ламп. Почему этого делать не нужно и к чему может привести ?

При производстве ламп на заводе в них дозируют от 30 до 120 мг металлической жидко капельной ртути (другие технические решения здесь не рассматриваем). Лампы в среднем эксплуатируют в течение 10 тыс. часов. За это время:

- люминофор насыщается ртутью,
- ртуть диффундирует через его слой к внутренней поверхности колбы,
- ртуть сорбируется стеклом в приповерхностном слое стенок колбы.

Измерения содержания ртути в отмытом крепким раствором азотной кислоты от люминофора стекло бое отработанных люминесцентных ламп

показали, что концентрация ртути в нём изменяется от 10 до 50 мг/кг. В среднем она составляет 30 мг/кг и почти

в 15 раз превышает ПДК ртути для почв.

Из баланса ртути при механическом способе демеркуризации

отработанных ламп (см. ниже) следует, что в стекло бой переходит более 11,5 % ртути от исходной (75 мг/лампу). Это снижает извлечение ртути в шлам до 88 %. Расчёт показывает, что при таком способе демеркуризации, например, одного млн. ламп (тип – ЛБ-40) в год, со стекло боем при сбросе в отвал перейдёт до 9 кг ртути.

Далее, распределённая в стекле на молекулярном уровне ртуть постепенно будет вымываться подкисленными водными стоками и при взаимодействии с почвой перейдёт в новые формы – ещё более ядовитые ртутно – органические соединения. Следовательно, такой стекло бой не является сбросным, и по существующим нормам, подлежит дальнейшей демеркуризации.

Альтернативным механическому является разработанный нами *термо – химический способ демеркуризации отработанных ламп*, [2,3]. Здесь вакуум колб и их нагрев до 350 °С используют для десорбции ртути из стекла, а обработка горячих колб химически активным по отношению к ртути раствором способствует и разрушению (дроблению) колб, и связыванию ртути в нетоксичное соединение.

Баланс ртути
при механическом способе демеркуризации отработанных
люминесцентных ламп (тип – ЛБ-40)

| Параметры | Масса, кг или выход, % | Содержа- ние ртути, мг/кг | Содержа- ние ртути, % | Масса ртути, грамм | Распре- деление ртути, % |
|-----------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| <i>Загружено:</i> | | | | | |
| 1. Лампы люминесцентные | 100,0 ¹⁾ | 238,9 | 0,024 | 23,885 | 100,0 |
| Итого: | 100,0 | 238,9 | 0,024 | 23,885 | 100,0 |
| <i>Получено:</i> | | | | | |
| 1. Стеклобой | 92,43 | 30,0 | 0,003 | 2,77 | 11,6 |
| 2. Лом металлический | 5,9 | 3,0 | 0,0003 | 0,02 | 0,1 |
| 3. Ртутно-люминофорный шлам | 1,67 | 12630 | 1,263 | 21,095 | 88,3 |
| Итого: | 100,0 | - | - | 23,885 | 100,00 |

¹⁾ - Количество ламп – 318 шт.

Баланс ртути
при термо-химическом способе демеркуризации отработанных
люминесцентных ламп (тип – ЛБ-40). С использованием данных [3].

| Параметры | Масса, кг или выход, % | Содержа- ние ртути, мг/кг | Содержа- ние ртути, % | Масса ртути, грамм | Распре- деление ртути, % |
|-----------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| <i>Загружено:</i> | | | | | |
| 1. Лампы люминесцентные | 100,0 | 238,9 | 0,024 | 23,885 | 100,0 |
| 2. Сульфидатор | 1,6 | - | - | - | - |
| Итого: | 101,6 | 235,1 | 0,0235 | 23,885 | 100,0 |
| <i>Получено:</i> | | | | | |
| 1. Стеклобой | 92,43 | 1,9 | 0,0002 | 0,174 | 0,73 |
| 2. Лом металлический | 5,9 | 1,9 | 0,0002 | 0,011 | 0,05 |
| 3. Ртутно-люминофорный шлам | 3,27 | 7240 | 0,724 | 23,70 | 99,22 |
| Итого: | 101,6 | - | - | 23,885 | 100,00 |

Из приведенного выше баланса ртути следует, что при термо – химическом способе в шлам удаётся извлечь более 99 % ртути и получить практически чистый по ртути стекло бой. Его можно не только без последствий для окружающей

среды сбрасывать в отвал, но использовать в различных областях строительства, а также плавить в пламенных печах.

Термо-химический способ демеркуризации линейных ламп дневного света был успешно реализован на практике в Узбекистане: в г. Ташкенте (АСП СЭЛТА), [2] и в г. Зарафшане, ЦРУ НГМК, в 1997г.

Список источников, использованных в п. 3.2.

1. Фёдоров В.В. Производство люминесцентных ламп. М.: Энергия, 1981 г., 232 с.

2. Демеркуризация линейных люминесцентных ламп на опытно-промышленных установках "СЭЛТА" / Зайцев Н.Г., Хоменко С.Н., Раджабов Ю.Ш., Данилевская Е.В. и Мулява Г.С. // Сб. материалов III-й научно-технической конференции. "РТУТЬ, комплексная система безопасности". // С-Петербург:: РМА ГП "ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева", НПО "Мониторинг", 1999 г.. 156 с.

3. К вопросу о выборе способа демеркуризации отработанных люминесцентных

низкого давления / Мулява Г.С., Зайцев Н.Г., Данилевская Е.В. // Там же.