

АДЫЛКАНОВА МЕРУЕРТ АДЫЛКАНКЫЗЫ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБОГАЩЕНИЕ
ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ЦИНКОВЫХ ЗАВОДОВ**

Специальность 6N0709 - Metallургия

Автореферат
диссертации на соискание степени магистра

Усть-Каменогорск,
2010 г.

Работа выполнена в ВКГТУ им. Серикбаева

Научный руководитель
к.т.н., старший преподаватель

Быков Р.А.

Защита состоится 28 января 2010 года в _____ часов на заседании ГАК
диссертационного совета _____ при ВКГТУ по адресу _____

Ученый секретарь
Диссертационного совета _____

Представленная магистерская диссертация изложена на 60 листах и содержит 12 таблиц, 13 рисунков, библиографический список из 13 литературных источников.

ЛЕЖАЛЬНЫЙ КЛИНКЕР, ТЕХНОГЕННЫЙ ОТХОД, ДРОБЛЕНИЕ, ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ, ГРОХОЧЕНИЕ, КЛАССИФИКАЦИЯ, ГИДРОЦИКЛОН, ФЛОТАЦИЯ, МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ, ПРОМЫВКА, СГУЩЕНИЕ, ФИЛЬТРАЦИЯ, ФЛОТОРЕАГЕНТ, АЭРОФЛОТ, МАГНИТНЫЙ ПРОДУКТ, НЕМАГНИТНЫЙ ПРОДУКТ, ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ВАЛКОВАЯ ДРОБИЛКА, БАРАБАНЫЙ ГРОХОТ, КОНЦЕНТРАТ, ХВОСТЫ.

Актуальность исследования. Предлагаемая технология переработке лежалого клинкера цинкового завода обеспечивает рациональное использование вещественного состава исходного сырья и способствует комплексному его использованию при стабилизации технологического процесса. Кроме того предлагаемая технология является попыткой создания схемы безотходной переработки данного вида техногенных отходов металлургического производства.

Анализ патентной информации и периодической печати показал, что настоящий момент основной проблемой комплексной переработки техногенных отходов цинкового производства является сложность их вещественного состава и низкое содержание ценных компонентов, особенно в лежалых клинкерах Вельц-печей, хранящейся в старых отвалах.

Большой опыт исследовательских работ проведенных обогатителями АО «Казцинк», «Казцинктех», «ВНИИцветмета» - связанных с разработкой технологии переработки клинкеров цинковых заводов, подтверждает актуальность проблемы поиска оптимальных режимов и схем их комплексной и безотходной технологии переработки.

Целью магистерской диссертации является анализ научных достижений в мировой практике по гидromеталлургической переработке цинксодержащего сырья с последующим выбором оптимальной схемы его переработки, в соответствии с этим были выполнены исследования по оптимизации технологии обогащения «лежалых» клинкеров цинкового завода.

Объектом исследования является лежалый клинкер старых отвалов Ридерского цинкового завода АО «Казцинк».

Основными методами исследования являются:

- магнитная сепарация исходного лежалого клинкера;
- селективная переработка продуктов магнитной сепарации флотационно-магнитными методами;
- изучение физико-химических и технологических характеристик лежалого клинкера.

Научная новизна и ценность работы состоит в том, что:

- рациональное использование вещественного состава лежалого клинкера; сокращение и стабилизация процесса магнитной флокуляции при измельчения железосодержащих продуктов;
- повышение комплексности использования сырья за счет максимального извлечения цветных и благородных металлов конечные товарные продукты;
- устранения негативного влияния отвалов лежалого клинкера на экологическую остановку на площадке металлургического предприятия.

Практическая ценность работы заключается в том, что сокращается расход электроэнергии, шаров футеровки, повышается извлечение всех ценных компонентов (железо, медь, углерод, благородные металлы), стабилизируется технологический процесс, сокращается простое оборудование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована необходимость проведения данной научно-исследовательской работы, а также определены задачи и предмет исследования.

В первом разделе первой главы рассмотрены теоретические основы переработке техногенных отходов цинковых заводов на примере клинкера вельц-печи. Минеральная база отходов цинкового производства Казахстана

Применение обогатительных процессов для переработки техногенных продуктов металлургических заводов позволяет улучшить технологию переработки исходного сырья, повышает технико-экономические показатели и способствует улучшению экологии на промышленных отходах.

При вельцевании на цинковых заводах извлечение цинка достигает 87-90 %, а в клинкере концентрируется 96 % железа, 95 % меди и 95 % благородных металлов.

Клинкеры с высоким содержанием меди и благородных металлов перерабатываются в шахтных печах медеплавильных заводов. Бедные по содержанию меди клинкеры не находят применения и складываются в отвалы.

В институтах Унипромедь, Уралмехонобр, ВНИИцветмет были изучены методы обогащения клинкеров в целях комплексного извлечения ценных металлов.

Во втором разделе первой главы представлены общие сведения процессов переработки клинкеров цинковых заводов. Применение обогатительных процессов на металлургических заводах позволяет улучшать технологию переработки сырья и рационально использовать различные полупродукты и отходы, а также способствует повышению технико-экономических показателей. На советских и зарубежных заводах уже не первое десятилетие применяют флотацию медно-никелевого файнштейна; на

некоторых отечественных заводах – пневматическое обогащение клинкера; на большинстве металлургических заводов – гравитационные методы обогащения; на цинковых заводах «Рисдон» (Австралия), «Косака» (Япония) и «Трейл» (Канада) – флотацию кислых кеков от выщелачивания; на заводе «Фридрих Август» (ФРГ) – отсадку раймовки.

При вельцевании на цинковых заводах извлечение цинка составляет 87 %, а кадмия 80,5 %. В клинкере концентрируется 95 % меди, 95% благородных металлов, а потери серы с уходящими газами составляют 90 %.

Клинкеры цинковых заводов со сравнительно высоким содержанием меди и благородных металлов обычно перерабатываются в шахтных печах медеплавильных заводов. Бедные по содержанию меди клинкеры не находили сбыта и складировались.

Переработка клинкеров в шахтных печах имеет ряд недостатков: неустойчивый ход плавки, большой механический унос, низкое извлечение меди и рассеянных элементов (германия, индия, галлия, селена и теллура).

Помимо меди, железа и благородных металлов, большой интерес представляют содержащиеся в клинкере германий, галлий и индий. В клинкере остается до 60 % германия и 70-80 % галлия от исходного содержания.

В третьем разделе первой главы указаны факторы, влияющие на переработку клинкеров цинковых заводов. При обжиге, количество халькопирита уменьшается, сначала медленно, а под конец более быстро. Одновременно с этим растет содержание полусернистой меди, а затем появляются новые соединения – ферриты меди.

Сульфид цинка. Сульфид цинка остается почти неизменным, вплоть до середины обжига иногда наблюдается даже незначительное увеличение процентного содержания сульфида цинка. Несомненно, абсолютное количество его по мере окисления шихты немного уменьшается; увеличение же процентного содержания сульфида цинка объясняется уменьшением общей массы огарка вследствие удаления серы и недостаточно полного окисления шихты, т.е. сравнительно низким «выходом» огарка.

Затем, особенно резко при увеличении температуры выше 1173 К, содержание сернистого цинка уменьшается. Это уменьшение сопровождается появлением ферритов цинка, что объясняется увеличением содержания свободного оксида цинка.

Магнетит и закись железа. В исходной шихте обжиговых печей эти соединения в небольших количествах присутствуют в флотационных концентратах.

В окончательном огарке суммарное содержание оксидов железа достигает 30-40 % от массы огарка. Таким образом, процесс обжига высокосернистых концентратов в основном сводится к переводу пирита в состояние оксидов железа. С точки зрения результатов последующей переработки огарка более целесообразно было бы переводение большей части пирита при обжиге в состояние оксида железа. По условиям же режима

обследованных печей (тяга, поступление воздуха), существовавшего в период отбора проб пирит при обжиге окислялся в основном до закиси железа и магнетита.

Образование магнетита за счет непосредственного окисления пирита и сернистого железа, а также вероятно, за счет восстановления небольшого количества образующегося оксида железа; восстановление оксида железа до магнетита при температурах ниже 823 К может идти за счет пирита.

В четвертом разделе первой главы приведены схемы и способы переработки клинкера:

- дробление клинкера до крупности -6 мм;
- сухая магнитная сепарация дробленого клинкера крупностью 10 мм, 8 мм, 6 мм;
- однастадиальная схема измельчения магнитного продукта сепарации
- однастадиальная схема измельчения немагнитного продукта сепарации;
- вывод из процесса крупного железосодержащего продукта (класс +2 мм) перед флотацией;
- классификация измельченного магнитного и немагнитного продукта в гидроциклоне;
- раздельная флотация магнитной и немагнитной фракции клинкера после их измельчения до крупности 85 % (класса -0,074 мм);
- получение углеродсодержащего концентрата из немагнитной фракции клинкера;
- получение медного продукта и углеродсодержащего продукта из немагнитного продукта;
- получение железосодержащих концентратов из хвостов магнитной и немагнитной флотации;
- доводка крупного крупного железосодержащего продукта (класс +2 мм) с помощью магнитной сепарации до кондиции железосодержащего концентрата.

Во второй главе указан анализ научно-исследовательских работ.

Проба лежалый клинкер РЦЗ (отвал района реки Тихая), вещественный состав «лежалого» клинкера непостоянен вследствие непрерывного процесса окисления. Минеральный состав клинкера сложный и характеризуется особенностью изменения природных минералов в процессе металлургической переработки цинкосодержащих продуктов с образованием соединений в виде сульфидов, твердых растворов, кислородсодержащих и металлических форм химических элементов.

Результат анализа химического состава «лежалого» клинкера РЦЗ приведен в таблице 1

Таблица 1 – Среднее содержание основных компонентов в исходном «лежалом» клинкере (отвал района р. Тихая).

Наименование продук.	Место отбора проб	Содержание								
		Cu	Fe	Pb	Zn	C	Au	Ag	SiO ₂	S
Лежалый клинкер	Отвал района р.Тихая	1,39	20,86	0,16	0,66	16,16	2,5	186	23,38	3,83

Основными ценными компонентами в «лежалом» клинкере являются медь, железо, углерод, золото и серебро.

Фазовый состав соединений железа, меди, цинка и свинца «лежалого» клинкера приведен в таблице 2.

Соединения меди в «лежалом» клинкере представлены: сульфидами (46.81 %) и медью в твердых растворах (53.19 %).

Основная часть железа в «лежалом» клинкере представлена металлической фазой. Содержание сульфидных и окисленных форм железа в клинкере составляет 24.68 % и 29.52% соответственно.

«Лежалый» клинкер представлен окатышами темно-бурого цвета размером от 50 мм до 0,2 мм. Окатыши состоят из силикатного стекла (на 78-85%) с включениями кокса, металлического железа, сульфидов меди и железа. Сульфиды представлены пирротинном (FeS) , борнитом (CuFeS₄) и сфалеритом (ZnS). Железо присутствует в металлической форме в виде гидроокислов (Fe O*HO) и силикатов железа.

Кокс в клинкере находится в свободном в виде, а также в смеси со шлаком (силикаты) и железом. В классе крупности 2,0 мм содержится до 80 % кокса в свободном виде. Кусочки кокса размером 100-250 мкм содержатся в шлаке.

Металлическое железо имеет глобулярную форму-округлую, вытянутую волнистыми краями. Размер глобул от 10 до 250 мкм. Окисление металлического железа слабое. В результате окисления некоторые корольки металлического железа частично замещены гидроокислами железа. Образуются скопления гидроокислов железа неправильной формы размером 30-100 мкм.

Борнит образуют вросстки в шлаке (силикаты) размером от 30 до 100 мкм; ассоциируется с металлическим железом, заполняя промежутки между глобулами и образуя пленки толщиной 5-10 мкм.

Пирротин образует вросстки в шлаке (силикаты) размером от 10 до 100мкм. Часто ассоциируется с глобулами металлического железа, образуя на них сульфидную пленку толщиной 3-5 мкм.

Таблица 2- Результаты фазового анализа «лежалого» клинкера РЦЗ

Соединение элементов	Содержание, %	
	абс.	отн.
Железо		
Общее	20,86	
Металлическое	9,55	45,78
Сульфидное	5,15	24,69
Оксидное (II)	1,71	8,20
Оксидное (III)	4,45	21,33
Сумма	20,86	100
Медь		
Общая	1,39	
Кислородосодержащие соединения	≤0,2	Следы
Медь в твердых растворах	0,74	53,24
Сульфидов	0,65	46,76
Ферритов	≤0,2	Следы
Сумма	1,39	100
Цинк		
Общий	0,66	
Кислородосодержащие соединения	0,21	31,82
Сульфидов	0,45	68,18
Ферритов	≤0,2	Следы
Сумма	0,66	100
Свинец		
Общий	0,16	Следы
Металлический	≤0,2	Следы
Сульфата	≤0,2	Следы
Оксидов, силикатов	≤0,2	Следы
Сульфидов	0,15	100
Ферритов	≤0,2	Следы
Сумма	0,15	100

Анализ и подготовка пробы «лежалого» клинкера к проведению исследования

Как отмечалось ранее, клинкер из отвалов содержит по сравнению со свежим клинкером меньше меди, углерода, благородных металлов, значительное количество сильно изменившихся, окисленных карбонизированных сульфатизированных первичных сульфидов меди (халькопирит), цинка (сфалерит) и свинца (галенит).

В процессе восстановительного обжига при вельцевании медь присутствует в форме не окислившейся полусернистой меди, оксида,

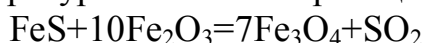
сульфатов и ферритов меди в различных соотношениях в зависимости от условий восстановительного обжига.

При обжиге халькопирита до температуры 1073-1273 К его количество уменьшается сначала медленно, под конец более быстро с образованием полусернистой меди (Cu_2S), а затем могут образовываться новые соединения ферриты меди. Сфалерит при обжиге и температуре выше 1173 К резко сокращается в объеме с появлением ферритов цинка.

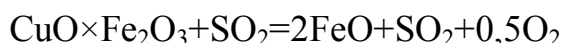
В этом процессе полусернистая медь вместе с металлическим железом образуют сплав (твердый раствор) типа Fe-Cu-S переменного состава. Сульфиды меди в клинкере представлены преимущественно борнитом и лишь в небольшой степени окислами меди.

Восстановление феррита цинка ($\text{ZnO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) в процессе выщелачивания сопровождается выделением металлического α -Fe (феррит), обладающего сильно выраженными магнитными свойствами и ковкостью. Под действием кислорода и сернистого ангидрида (SO_2) печных газов пирит диссоциирует с образованием сернистого железа (FeS), который является основным сульфидным соединением в клинкере.

Образование магнетита (Fe_3O_4) происходит за счет восстановления оксида железа (Fe_2O_3), сульфидами железа, меди и цинка при больших температурах обжига по реакциям:



При температуре свыше 973 К образуется закись железа (FeO) за счет разложения ферритов цинка и меди сернистым ангидридом (SO_2) печных газов по реакциям:



В третьей главе анализ патентно-информационных работ.

В первом разделе четвертой главы проведены экспериментальные работы по обогащению продуктов магнитной сепарации «лежалого» клинкера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ научно-исследовательских работ и опыта работы предприятия горно-металлургического комплекса по переработке клинкера Вельц-печей цинковых заводов.

Исследован опыт переработки текущих и лежалых клинкеров цинковых заводов АО «Казцинк» на Текелийской обогатительной фабрике и на опытной фабрике ТОО «Казциктех». Проведены лабораторные исследования с целью улучшения технологии переработки лежалого клинкера и возможной разработки схемы безотвальной их переработки.

Лабораторные исследования проводились на пробе лежалого клинкера (отвал района р.Тихая) , представительна по содержанию железа, углерод и меди.

Необходимость проведения такой работы было вызвано отрицательным воздействием старых отвалов клинкера Вельц-печей цинковых заводов, которые отрицательно воздействует на окружающую среду, задалживает производственной территории предприятия и содержит ряд ценных компонентов которых можно использовать в производстве.

Проведены технологические исследования вещественного состава и обогатимости пробы лежалого клинкера РЦЗ отвала (района р.Тихая) и разработана технологическая схема сухой магнитной сепарации и флотации ценных компонентов.

Расчитан технологический баланса продуктов переработки лежалого клинкера РЦЗ (отвал района р.Тихая). Определена возможность использование полученных товарных продуктов в металлургическом производстве.

Рекомендуется использовать полученные продукты и концентраты следующим образом:

- железосодержащий продукт рекомендуется использовать в медном и свинцовом производстве;
- углеродсодержащий концентрат рекомендуется использовать в качестве добавки к коксику применяемому при вельц процессе;
- медьсодержащий продукт предлагается подшихтовывать к товарным медным концентратом направляемым на медзаводы.

Разработаны комплексные комбинированные технологии рекомендуется в качестве справочного материала при разработке технологических регламентов переработке лежалых клинкеров цинковых заводов.

СПИСОК НАУЧНЫХ И МЕТОДИЧЕСКИХ ТРУДОВ

Ф. И. О. Адылканова Меруерт Адылканкызы

№№ п/п	Наименование	Хар-р работы	Выходные данные	Объем п.л	Соавторы
1	2	3	4	5	6
Научные труды					
1	Пути вовлечения в переработку техногенных продуктов металлургического производства	печ.	Чехия (Польша)	0,19 0,06	Быков Р.А.
2	Практика переработки техногенных продуктов металлургического производства методами обогащения	печ.	Карагандинский Национальный Технический Университет, 2009г	0,19 0,06	Быков Р.А.

Автор _____ Адылканова М.А.

Список верен:
Зав. Кафедрой «ХМиО» _____ Куленова Н.А.

Секретарь Ученого Совета
ВКГТУ им. Д. Серикбаева _____

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митрофанов С.И., Мещанинова В.И., Курочкина А.В., Майоров А.Д., Щербаков В.А. Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов. М.: Недра, 1984 г. – 216с.
2. Комков Н.М., Луганов В.А. Особенности фазовых превращений при обжиге низкосортных цинковых сульфидных концентратов. Усть-Каменогорск, ВКГТУ, 2008г.-301с.
3. Проведение промышленных и полупромышленных испытаний обогащения «лежалого» и «текущего» клинкера ПК РЦЗ АО «Казцинк» методом сухой магнитной сепарации: Отчет НИР// ТОО «Казцинктех». Руководители Быков Р.А., Скурактовская З.И. Усть-Каменогорск, 2005г.- 63с.
4. Справочник по обогащению руд. В 3-х томах. Гл. ред. Богданов О.С. Т. 3. «Обогатительные фабрики». Отв. ред. Ненарокомов Ю.Ф. М.: Недра, 1974 г. – 408 с.
5. Полькин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных и редких металлов. М.: Недра, 1975 г. – 461 с.
6. Разумов К. А. Проектирование обогатительных фабрик. – М.: Недра, 1970
7. Сажин Ю. Г., Равун И. Г. Расчеты схем рудоподготовки и выбор оборудования для дробления, грохочения, измельчения и классификации. – Алматы: КазНТУ, 1999
8. Справочник по обогащению руд. Подготовительные процессы.– М.: Недра, 1982
9. Справочник по обогащению руд. Основные процессы. – М.: Недра, 1983
10. Справочник по обогащению руд. Обогатительные фабрики. – М.: Недра, 1984
11. Справочник по проектированию рудных обогатительных фабрик. Т. 1 – М.: Недра, 1988
12. Справочник по проектированию рудных обогатительных фабрик. Т. 2 – М.: Недра, 1988
11. Доливо-Добровольский В.В., Глазковский В.А. Изучение вещественного состава руд в целях обогащения. М.: Металлургия, 1946 г. – 48 с.
12. Вериге К.Н. Новое в технике обогащения руд цветных, редких и благородных металлов за рубежом. Обзор. М.: ЦИИН, 1960 г. – 73 с.
13. Практика обогащения руд цветных, редких и благородных металлов на фабриках СССР. М.: Недра, 1964 г. – 240 с.