**Косенко Вікторія Миколаївна. Дослідження можливостей зниження втрат свинцю і міді зі шлаками : Дис... канд. наук: 05.16.02 - 2008.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Косенко Вікторія Миколаївна. Дослідження можливостей зниження втрат свинцю та міді зі шлаками. Рукопис.**  Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.15.02 – «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів». – Запорізька державна інженерні академія, Запоріжжя, 2008.  Проведено дослідження механізму та послідовності утворення сульфідних і оксидних фаз у шлаках. Розроблено структурно-мінералогічні критерії оцінювання розчинних та механічних втрат важких кольорових металів за допомогою мікроскопіі.  Виявлено, що склад сульфідних виділень у шлаках залежить від складу штейну та ступеня відновлення шлаку.  Встановлено, що збільшення ступеня окислення шлаків різних металургійних процесів супроводжується зниженням вмісту сірки у 3…10 разів. Теоретично обґрунтовано і розроблено новий метод визначення вмісту розчинених свинцю, міді і сірки у промислових шлаках.  Теоретично обґрунтована можливість використання цинкового концентрату як сульфідизатору. Запропоновано новий спосіб збіднення шлаків у електропечах. Застосування сульфіду цинку допомагає запобігти виникненню залізистої настилі у печі, знижує вихід штейну, збільшує вилучення свинцю, міді та цинку.  Проведено регресійний аналіз хімічного складу проб промислових шлаків заводу «Укрцинк», експериментальні плавки. Запропоновано оптимальний склад шлаку шахтної свинцевої плавки. Шлаки такого складу з мінімальним вмістом свинцю рекомендовано застосовувати для потреб будівельної промисловості. | |
| |  | | --- | | 1. Вcтановлено основні структурно- мінералогічні крітеріі розчинних і механічних втрат важких кольорових металів у відвальних шлаках свинцевого, цинкового, мідного і нікелевого виробництв і в шлаках конвертування свинцево-мідних, мідних і мідно-нікелевих штейнів.  Розчинені в рідких шлаках важкі кольорові метали виділяються при охолоджуванні у вигляді металевих і крапельно-рідких сульфідних фаз, а нікель і олово входять іноді в структуру деяких оксидних і силікатних фаз шлаків. Розчинений в шлаках шахтної плавки свинець виділяється при охолоджуванні у вигляді металу. Виявлені відмінності його виділень від частинок веркблею. У шлаках з нормальним ступенем відновлення міститься 0,7…0,8% розчиненого свинцю. У конвертерному шлаку весь розчинений свинець може входити в структуру силікатного скла, в якому встановлено до 35% РbО. Розчинна мідь при охолоджуванні виділяється з шлаків конвертування і ф’юмінгування при в основному у вигляді металу. Розчинене олово при охолоджуванні шлаків видбивної плавки і електроплавки завжди виділяється у вигляді металу в шлаковому склі між кристалами силікатів.  2. Встановлено, що з відвальних і конвертерних шлаків, розплави яких контактували з мідними, свинцево-мідними, мідно-нікелевими і нікелевими штейнами, при охолоджуванні виділяються дрібні (менше 0,2 мм) краплиннорідкі сульфідні фази, до складу яких входять розчинені в шлакових розплавах важкі метали, залізо, миш'як, сурма, сіра і іноді навіть кисень.  Встановлено, що краплинні сульфідні виділення завжди різко відрізняються за складом від частинок штейну, що знаходилися в рідкому шлаку у вигляді суспензії. У найбільшій кількості сульфідні виділення містять шлаки початку I-го періоду конвертування. Підвищення в промислових шлаках вмісту оксиду кальцію з 0,7…2,2 до 17…18% і кремнезему з 18…25 до 47…52% зменшує кількість сульфідних виділень в 2,3…2,5 рази, що пояснюється зменшенням об'єму іонно-електронних сиботаксичних груп, багатих на FеО, який визначає розчинність сульфідних фаз.  Склад сульфідних виділень в шлаках різних металургійних процесів різноманітний, залежить від складу штейну і ступеня відновлення шлаку.  3. На прикладі конвертерних шлаків від переробки свинцево-мідного і мідного штейнів і відвальних шлаків ф’юмінгування показано, що при зростанні ступеня окислення шлаку, зміні складу штейну до білого мату на практиці досягається зниження в них вмісту сірки в 8…10 разів в основному за рахунок сірки, що розчинена в розплаві шлаків. Це призводить до зменшення кількості сульфідних виділень в шлаку і зміни їх складу. У цих виділеннях головні сульфіди убувають в такій послідовності:  (Zn,Fe)SFe1-xSCu2FeS4 РbS Cu2S).  При підвищенні ступеня окислення в шлаку конвертування нікелевого і мідно-нікелевого штейну убуває кількість сульфідних виділень, але зростає вміст розчиненого нікелю, що входить в структуру шлакового магнетиту, який містить до 6…7% нікелю.  У відвальних шлаках від виплавки нікелевого і мідно-нікелевого штейну розчинений нікель входить в структуру піротину (Fe,Ni)1-xS, що кристалізується з краплинних сульфідних виділень. Отримання під цими шлаками металізованого феронікелем штейну виключає за законом парагенезису можливість входження розчиненого в шлаковому розплаві нікелю в структуру оксидних і силікатних кристалічних шлакових фаз.  Цинк в невеликій кількості виділяється у вигляді сульфіду з шлаків, що охолоджуються. В основному катіони цинку входять в структури різних силікатних фаз частіше як ізоморфний замінник катіонів двовалентного заліза. Свинець на відміну від цинку не входить в структуру кристалічних шлакових фаз.  Встановлено, що конвертерні шлаки мають найбільш високу розчинність свинцю і міді. В ході конвертування свинцево-мідних штейнів розчинність свинцю в шлаках зростає з 1,4 до 12,4% і міді – від 0,4 до 2,5 %, що пояснюється значним зростанням ступеня окислення шлаку до кінця I-го періоду конвертації.  4. Розроблено простий за технікою виконання метод визначення величин розчинності свинцю, міді, нікелю, олова і сірки в промислових силікатних шлаках. Метод полягає в отриманні пластинок шлакового скла в процесі водної грануляції або гарту шлаку водним струменем, подрібненні їх до фракції -50 мкм, і видаленні з даних пластинок частинок штейну і металевих фаз селективним хімічним розчиненням сумішшю брому і метилового спирту при кімнатній температурі. Кількість розчиненого в рідкому шлаку кольорового металу визначають за його вмістом в пробі пластинок шлакового скла. Аналогічну методику запропоновано використовувати для надійного встановлення вмісту тривалентного заліза в шлаках.  5. Вивчені причини високих втрат свинцю зі шлаками і штейнами шахтної свинцевої плавки. Встановлено, що вміст загального свинцю в шлаках зростає в основному за рахунок підвищення його розчинності в шлаковому розплаві з 0,7 до 5,7% Рb. Частка механічних втрат свинцю при цьому підвищується з 0,4 до 1,7%, що супроводжується зростанням вмісту магнетиту в шлаках від слідів до 10…11% , і зниженням вмісту сірки знижується в п'ять разів (з 2,86 до 0,57%) головним чином за рахунок окислення сірки, що розчинена в шлаку.  Провідною причиною зростаючих втрат свинцю зі шлаком є зниження ступеня відновлення шлаку, яка залежить від сукупного впливу багатьох відомих чинників. Навіть при найвищому ступені відновлення, що досягається на практиці, в шлаках переважають катіони розчиненого свинцю, який при охолоджуванні виділяється у вигляді найдрібніших (менше 0,04 мм) крапель металу завдяки реакції: Рb2++2Fe2+ = Рb0 + 2 Fe3+.  У шлаках шахтної плавки різних свинцевих заводів вміст свинцю зазвичай коливається в межах 1…3%, що викликано в основному змінною розчинністю свинцю в шлаках із-за нестабільності ступеня їх відновлення.  Знаходження в шихті шахтної плавки галеніту, недовідновлення свинцю цього сульфіду до металу в періоди зниження відновної здатності печі і необмежена розчинність галеніту в штейні є причинами отримання багатих свинцем штейнів. Над такими штейнами утворюються шлаки з високим вмістом розчиненого свинцю.  6. Описані причини, що перешкоджають точному визначенню хімічним аналізом вмісту тривалентного заліза або магнетиту в шлаках для оцінки ступеня їх відновлення. Запропоновано селективний розчинник, що видаляє з шлаків сульфіди і металеві фази та розкриває можливість точного визначення вмісту в шлаках тривалентного заліза.  Встановлено, що збільшення ступеня окислення шлаків різних металургійних процесів на практиці супроводжується зниженням вмісту сірки в 3…10 разів, що відкриває можливість контролю ступеня окислення шлаків за вмістом в них сірки.  7. Визначено, що причинами високих втрат міді з відвальними шлаками ф’юмінгування є періодичне проведення окислювального продування шлаку зі штейном, яке викликає підвищення вмісту розчиненої міді в шлаку з 0,20 до 0,67% і флотацію штейнових частинок в рідкому шлаку, який відстоюється, що збільшує частку механічних втрат міді з 0,1 до 1,4%.  8. Встановлено, що шлаки від виплавки олова відрізняються змінним складом, в якому кількісно переважають різні силікати: цинк - і кальцієвмісний фаяліт, піроксени геденбергіт-діопсидового ряду або авгіт, меліліт, гранат з мелілітом, псевдоволастоніт, анортит з піроксенами.  Причиною високих втрат олова є висока розчинність цього металу в шлакових розплавах внаслідок підвищеного вмісту в них заліза і недостатнього ступеня їх відновлення. Катіони Sn2+ входять в структуру танталолопариту, мікроліту, гранату і авгіту, що кристалізуються з шлаків.  9. Придатність для витягування міді флотацією мають шлаки I-го періоду конвертування мідних штейнів і відвальні шлаки з підвищеним вмістом міді.  Запропоновано отримання конвертерних шлаків, які містять до 10…20% силікофериту 5FeOFe2О3SiO2, що відкриває можливість додаткового укрупнення сульфідних виділень, зменшення виходу шлаку за рахунок скорочення витрати кварцового флюсу, і прискорення подрібнення шлаку.  У відвальних шлаках, що направляються на флотацію для обезміднення, доцільно знижувати вміст кремнезему 25…26%, а в штейні можна підвищувати концентрацію міді. Хвости флотації конвертерних і відвальних шлаків бажано використовувати як залізисті добавки до цементної шихти.  На свинцевих заводах в процесі ф’юмінгування отримують шлаки, придатні для витягування міді флотацією.  10. Теоретично обґрунтована можливість використання цинкового концентрату як сульфідизатора при збідненні шлаків міддю, свинцем і цинком в електротермічних печах. Укрупнено-лабораторні випробування показали, що використання нового сульфідизатора замість піриту несе ряд переваг.  11. Для безвідходної переробки шлаків кольорової металургії рекомендовано використання метода цементації, який дозволяє отримувати деметалізовані шлаки для виробництва багатьох будівельних матеріалів. | |