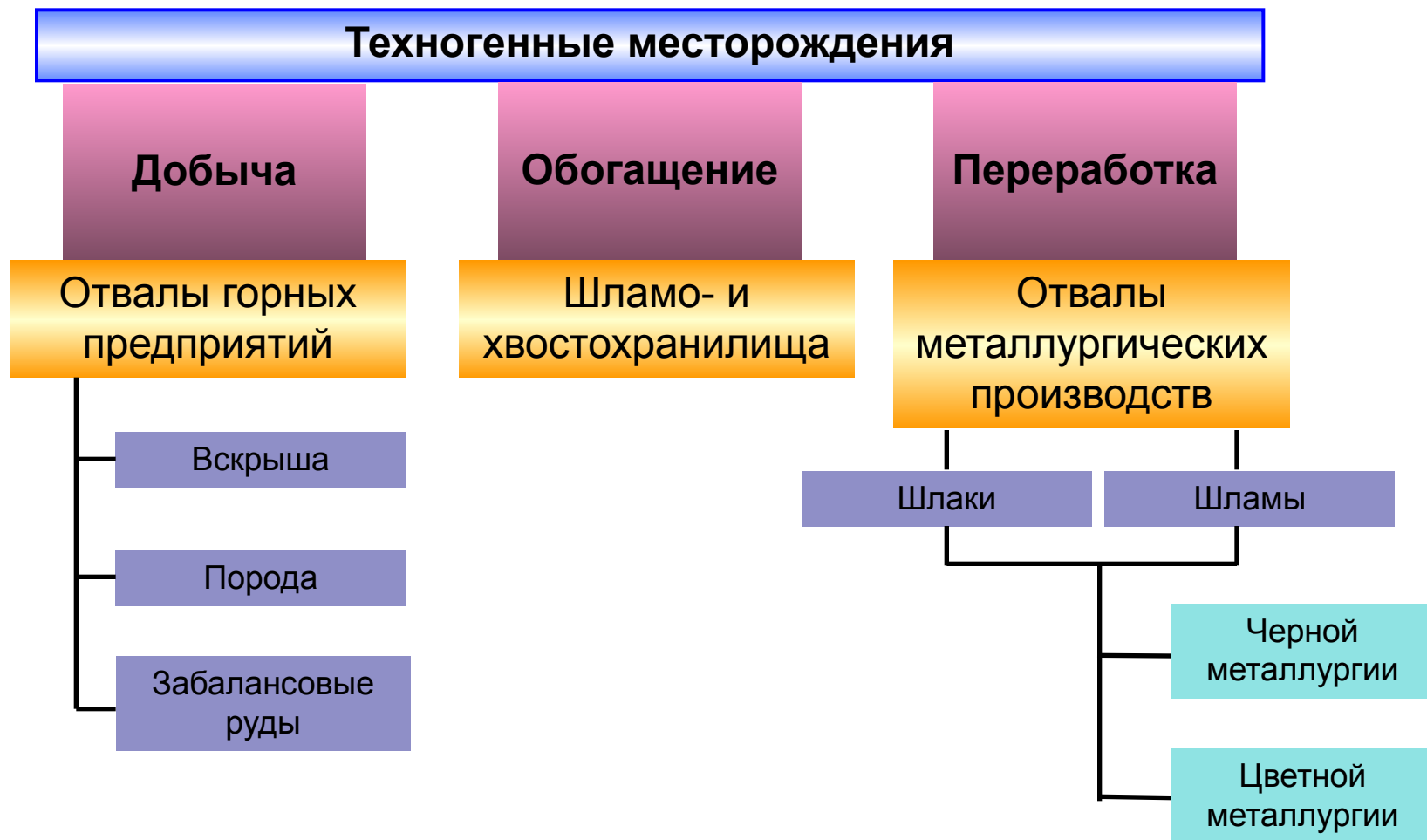


**"УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ
ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО
СЫРЬЯ",
"ПЕРЕРАБОТКА И УТИЛИЗАЦИЯ
ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА"**

Демонстрационные материалы

Классификация техногенных месторождений



На предприятиях цветной металлургии производят 74 элемента периодической системы Менделеева. Перечень извлекаемых ценных элементов из каждого вида сырья устанавливается с учетом экономической эффективности, технической возможности и рынка сбыта. Количественной оценкой эффективности использования сырьевых ресурсов являются показатели уровня их комплексности использования. Они учитывают характеристику сырья, отходов, оборотных полупродуктов, а также неучтенные потери, долю стоимости сопутствующих элементов в одноименном продукте (например, цинка в медном концентрате). Обобщающим показателем является отношение стоимости извлеченных компонентов в товарную продукцию к их суммарной стоимости в сырье по единым ценам.

Для оценки перспективности, резервов повышения комплексности использования сырья рассчитывают:

- 1) потенциальный коэффициент — отношение стоимости полезных компонентов, извлечение которых целесообразно и технически возможно в ближайший период, к стоимости всех ценных компонентов в сырье;
- 2) оптимальный коэффициент комплексности — отношение стоимости всех компонентов, которые можно извлекать при внедрении достижений техники и технологии, к валовой стоимости всех компонентов в сырье (по единым рыночным ценам);
- 3) достигнутый коэффициент комплексности использования сырья — отношение стоимости элементов, извлеченных в товарную продукцию, к их оптимально возможной стоимости.

Состояние комплексности использования сырья на отечественных предприятиях остается неудовлетворительным. Например, в медных рудах содержится 30 ценных элементов, из них 22 экономически оправдано извлекать, а извлекают только 16 (Cu, Ni, Zn, Pb, Sn, Cd, Sb, S, Se, Te, Ge, Bi, Re, Mo, Au, Ag); в итоге коэффициент комплексности использования сырья не превышает 66—68 %.

- В медных рудах в стоимостном выражении на долю меди приходится 15—20 %, благородных металлов 6—10 %, редких элементов 1—2 %, серы 20—30 %, а железа 25—35 %, железо и породообразующие элементы практически не извлекаются и сбрасываются в отвалы (хвосты, шлаки).

Потери руды на стадии ее добычи зависят от типа месторождения, системы разработки, уровня механизации, квалификации персонала и составляют 8—10 %. В процессе добычи кондиционной руды неизбежно накопление забалансового сырья (потерянные руды, мелкие залежи, вскрытая порода), экономическая переработка которого по стандартным технологиям невозможна. Наиболее эффективна и доступна переработка подобного сырья методами кучного и подземного выщелачивания.

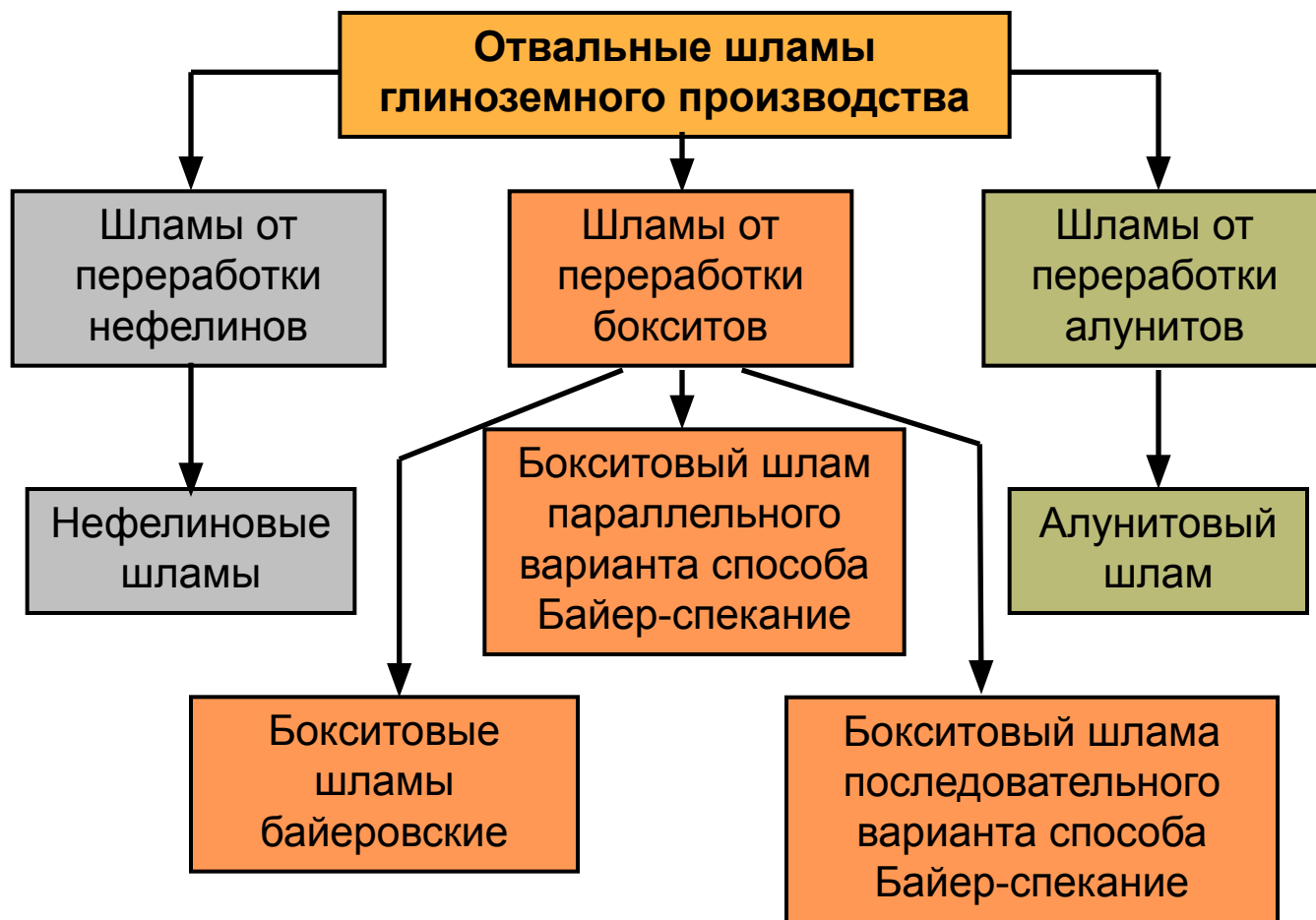
Как правило, добываемую руду подвергают обогащению, основным способом которого является флотация. Эффективность разделения и качество получаемых концентратов определяются химическим и минералогическим составом руд, используемыми схемой, аппаратурой, реагентикой и средствами контроля при обогащении. Наибольшие потери ценных элементов приходятся на передел обогащения (до 80—85 % от всех потерь):

- — отвальные хвосты;
- — попадание сопутствующих элементов в одноименные концентраты.

Совершенствование цикла обогащения предполагает модернизацию существующего производства, использование комбинированных технологий для разделения коллективных промпродуктов, доизвлечение металлов из хвостов обогащения, сточных вод, попутное извлечение нерудных ископаемых, тщательный технологический контроль и оперативное автоматизированное управление.

При металлургическом производстве основными источниками потерь ценных металлов являются отходы (шлаки, неуловленная пыль, шламы), выбрасываемые газы, промышленные стоки. Как следствие, например, в металлургии меди на отечественных заводах извлечение меди, благородных металлов достигает 96—97 %; в то же время только 56—60 % S, до 40—43 % Se, Te, 16 Pb, 11 Zn и не более 4—6 % Ge, Cd, Bi.

Виды отвальных шламов глиноземной промышленности



ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ШЛАМОВ

для байеровских шламов

- гематит Fe_2O_3 ,
- шамозит $4FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$,
- гидрогранат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot (6-2x)H_2O$,
- гидроалюмосиликат натрия $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$.

для спекательных шламов

- двухкальциевый силикат $\beta-Ca_2SiO_4$,
- магнезит $MgCO_3$,
- перовскит $CaTiO_3$.

В результате образования отвальных шламов глиноземного производства происходят значительные потери каустической щелочи, железа, глинозема и др. Ежегодные потери с красными шламами на 1 т товарного глинозема составляют:

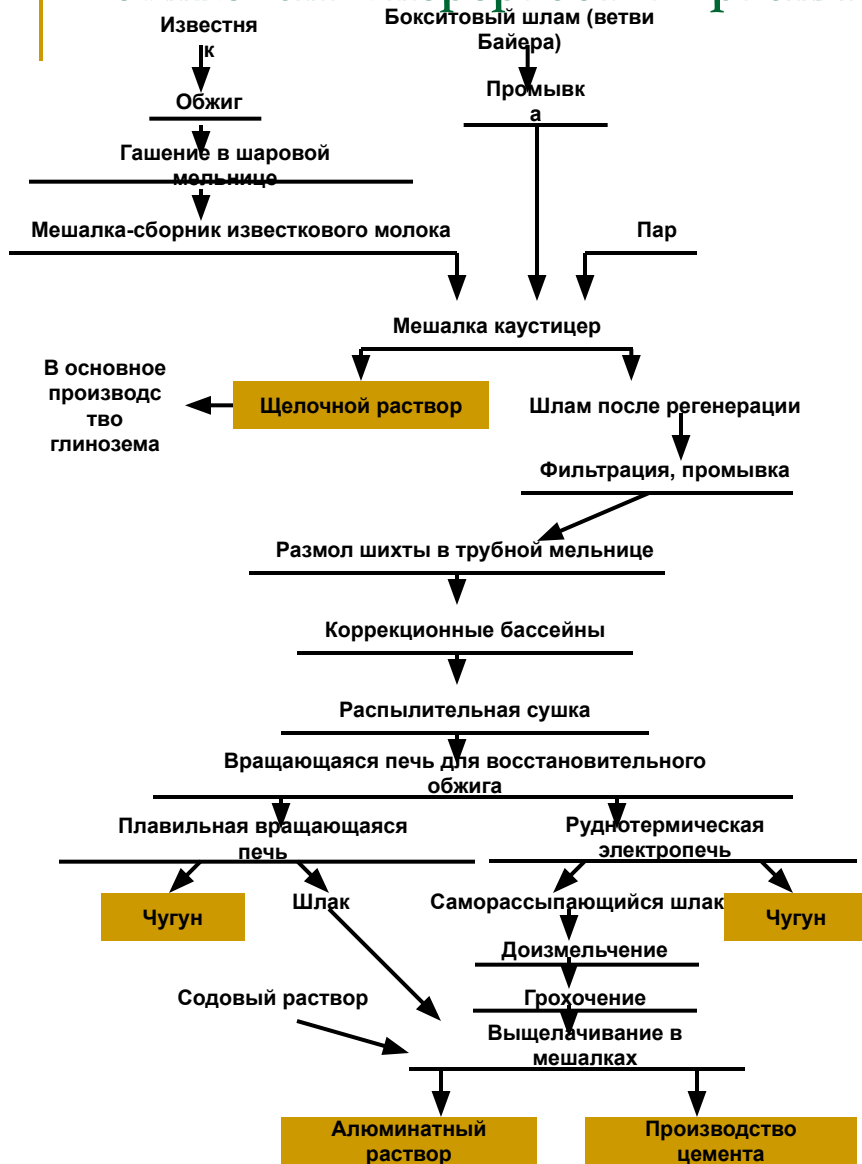
- 10-20 % глинозема боксита;
- 100-200 кг щелочи;
- железа около 0,5 млн.т/год.

Выбор направления утилизации или использования шламов определяется следующими параметрами:

- количеством шлама;
 - химическим и минералогическим составом;
 - наличием конкретных потребителей шлама;
 - стоимостью энергетических затрат;
 - экономической обстановкой в районе.
-

Проблема использования бокситовых шламов может решаться как путем их комплексной переработки на чугун, глинозем, щелочь, цемент, так и непосредственным использованием шлама в качестве добавки при производстве различных видов промышленной продукции. Поиск и разработка безубыточных способов промышленной переработки шламов широко ведутся во многих странах, однако в большинстве они не вышли за рамки полупромышленных испытаний.

Комплексная переработка красных шламов



■ Сгущенный красный шлам обрабатывается известковым молоком с целью извлечения из него каустической щелочи. Полученный слабый щелочной раствор поступает в ветвь Байера основного глиноземного производства.

■ Регенерированный шлам после фильтрации и промывки направляется на операцию восстановительного обжига при температуре 1000-1100°C шламо-известняково-угольной шихты с целью получения частично металлизированного клинкера.

■ Спек, полученный в результате восстановительного обжига, подается в плавильную вращающуюся печь или в руднотермическую электропечь. После плавки получают жидкие шлак и чугун.

■ Шлак после охлаждения доизмельчается и направляется на выщелачивание содовым раствором в реакторах-мешалках. Пульпа после выщелачивания поступает на фильтрацию с получением алюминатного раствора, который направляется в основное глиноземное производство и шлама который после промывки используется в качестве сырьевого материала при производстве цемента.

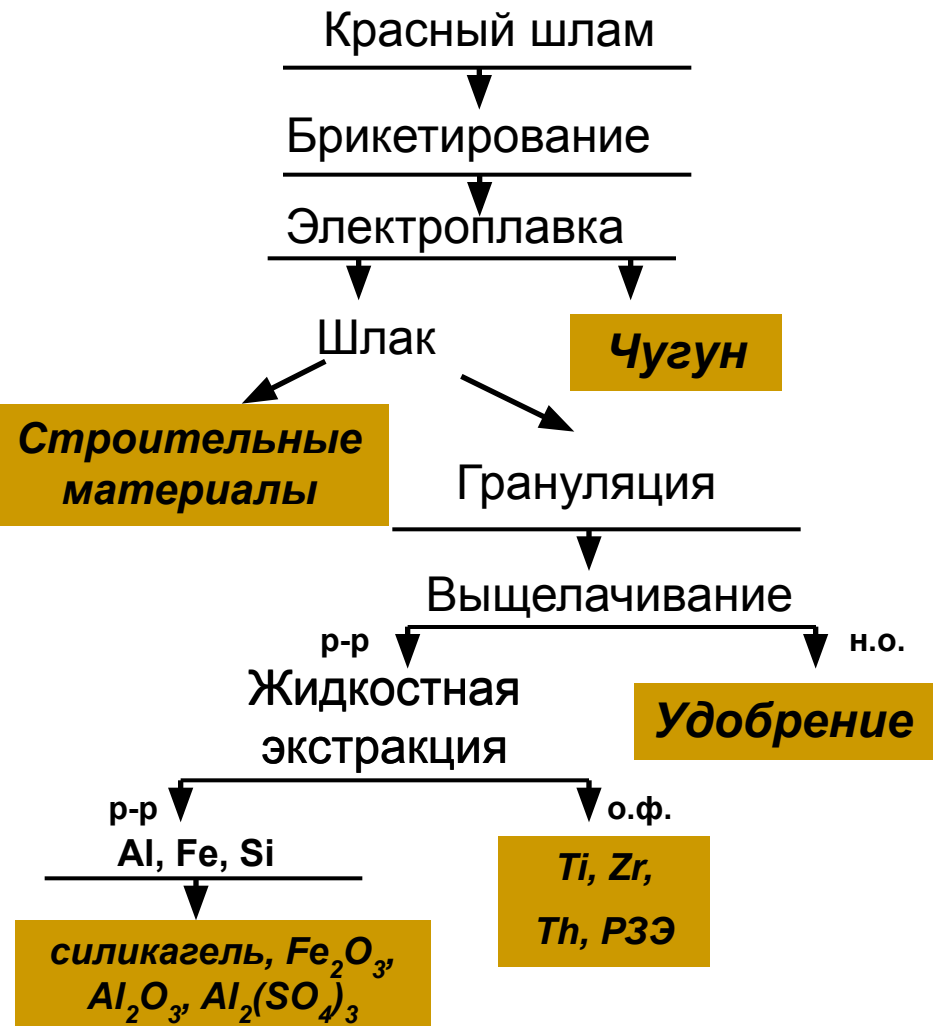
Технология обеспечивает следующие показатели:

- регенерацию щелочи на уровне 50-70 %;
- товарный выход Al_2O_3 до 84-85%;
- извлечение железа в чугун более 90%.

При мощности промышленного комплекса примерно 1,7 млн.т шлама в год может быть получено около 42 тыс.т каустика, 190 тыс.т глинозема, 625 тыс.т чугуна и 1200 тыс.т цемента.

Данный способ переработки красных шламов характеризуется большой капиталоемкостью и экономически целесообразен лишь при объеме годовой переработки более 1,1 млн.т шлама, содержащего не менее 40-45% Fe_2O_3 , т.е. им можно перерабатывать только часть шламов отечественных заводов.

Югославская схема комплексной переработки красного шлама



Красный шлам после брикетирования подвергается электроплавке с получением высококачественного чугуна и шлака. Шлак может быть использован для производства различных строительных материалов или минеральных удобрений. При получении последних шлак гранулируют и обрабатывают серной кислотой. Остаток от выщелачивания смешивают с трикальцийфосфатом, получая минеральное удобрение (типа суперфосфата). Из сернокислого раствора часть полезных компонентов (*Ti, Zr, Th, P3Э*) выделяют в органическую фазу жидкостной экстракцией. В кислом растворе остаются *Al, Fe, Si* и другие элементы, которые можно выделить в виде силикагеля, оксида железа, глинозема или сульфата алюминия. Выход глинозема из шлака достигает 85-90 %.

Венгерская схема комплексной переработки красного шлама

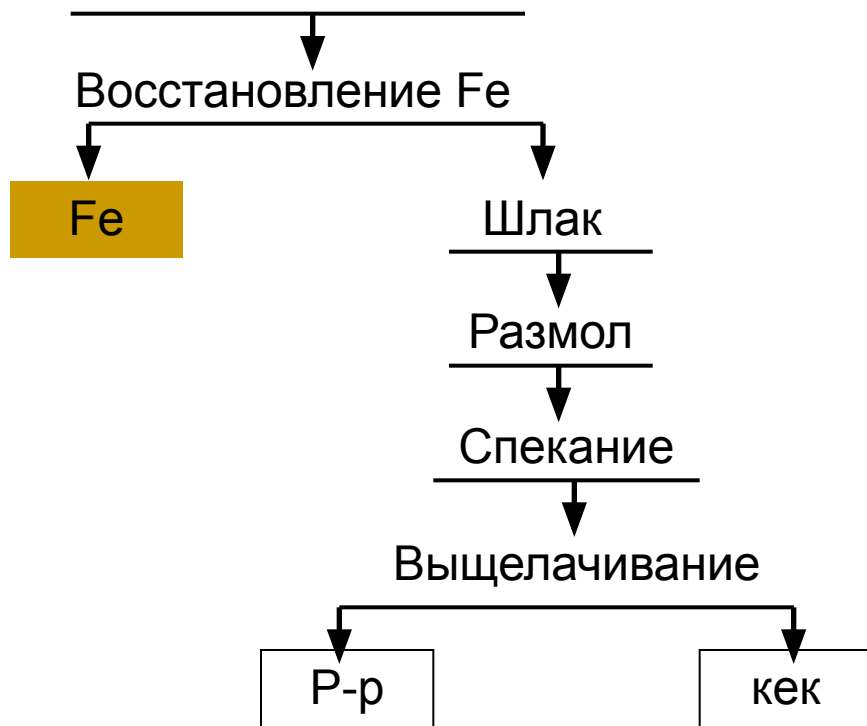
Красный шлам

Fe_2O_3 – 38-45%

Al_2O_3 – 15-20%

SiO_2 – 10-15%

Na_2O – 6-12%



Для извлечения железа и глинозема принята двухстадийная схема: восстановление железа во вращающейся печи и спекание шлама, оставшегося после отделения железа, с известняком и содой. Для получения железа, легко отделимого от шлама, к шламу добавляют 4-7% CaO и 30% кокса. Выход железа в этом процессе - 80-90%. Выход шлама на 1т железа составил 2т, расход кокса - 1т. Шлак, содержит примерно 27% Al_2O_3 около 8% Fe_2O_3 размалывают до крупности менее 0,1 мм, добавляют CaO из расчета образования двукальциевого силиката и метатитаната кальция (CaTiO_3), а также Na_2O для образования алюмината и феррита натрия.

Шихту выдерживают не менее 1ч при температуре 1200-1250°C, т.е. вблизи точки размягчения шихты. Спек выщелачивают раствором концентрацией Na_2O 40-60г/л. Извлечение Al_2O_3 из красного шлама составляет 77-90%, извлечение Na_2O - 50-70%.

Схема комплексной переработки красного шлама фирмы «Джулини» (ФРГ)

Красный шлам

Fe_2O_3 45-55%

Al_2O_3 15-20%

TiO_2 5-8%

SiO_2 6-10%

Na_2O 5-8%

Влажный красный
шлам

Вращающаяся
трубчатая печь

Восстановленное
губчатое Fe

Влажный шлам смешивают с угольной пылью и размолотым известняком и обжигают во вращающейся трубчатой печи при 1000°C . Восстановленное губчатое железо подвергается плавке. Содержание примесей в нем находится на уровне 2,5%. Результаты испытаний показали, что при наличии крупной промышленной установки экономичное производство железа из красного шлама возможно при содержании в нем не менее 45% Fe_2O_3 .

Наряду с вышеописанными, предложены и многие другие гидрометаллургические способы комплексной переработки красных шламов, которые также характеризуются большой капиталоемкостью и экономически целесообразны лишь при объеме годового производства 1 млн.т и более шлама, содержащего не менее 40-45 % Fe_2O_3 . В связи с этим во многих странах ведутся изыскания прямых путей утилизации бокситовых шламов путем добавки их при производстве продукции в различных отраслях народного хозяйства.

Окускование руд и концентратов

Прямое использование шламов в доменном производстве чугуна не рекомендуется по ряду причин:

- малое содержание железа в шламе (30-40% против 60-65% в железорудном концентрате);
- высокое содержание нежелательных примесей P, TiO_2 , Na_2O .

Даже добавка до 10% красного шлама в шихту доменного производства приведет:

- к снижению производительности доменных печей;
- перерасходу кокса;
- получению некондиционного по примесям чугуна.

Значительный интерес представляет технология упрочнения железорудных агломератов и окатышей с использованием в качестве комкующего и стабилизирующего агента малых добавок высокожелезистого красного шлама. Для окускования железорудных концентратов применяется **бентонит**, который довольно дорог и дефицитен.

Установлено, что использование бокситового шлама вместо бентонита позволяет достичь следующего:

- повысить степень окомкования агломерационных шихт;
 - в меньшей мере разубоживать концентрат вследствие более высокого содержания железа в шламе (35% по сравнению с 5-6% Fe в бентоните).
-

Исследования, выполненные с байеровскими шламами Уральского и Днепровского алюминиевых заводов, показали, что увеличение содержания железа в окатышах (агломерате) на 1% дает прирост выпуска чугуна на 2,5% и экономию кокса на 1%. По влиянию на прочностные характеристики окатышей добавка 3% красного шлама примерно идентична добавке 1% бентонита, при этом окатыши обогащаются железом на 0,23%, и вследствие меньшего содержания SiO_2 в шламе, чем в бентоните (6-8% по сравнению с 50%), достигается экономия известняка на офлюсование окатышей.

Длительными промышленными испытаниями на заводе «Запорожсталь» установлено, что введение 2% красного шлама Днепровского алюминиевого завода в состав шихты аглофабрик позволяет:

- повысить прочность агломерата по выходу годного продукта на 5,1%;
- увеличить выпуск чугуна не менее чем на 1,0%;
- сэкономить не менее 0,5% кокса.

Реализация полученных результатов возможна после строительства на заводе технологических линий подготовки красного шлама (фильтрация, сушка, отгрузка).

Цементное производство

Высоко- и маложелезистые красные шламы могут использоваться в качестве комплексной корректирующей добавки при производстве портландцементного клинкера. Положительные особенности такой добавки:

- высокое содержание полуторных оксидов (до 62%) при значительной доле Al_2O_3 (до 20%);
- незначительные колебания химического состава;
- наличие легирующих компонентов (Ti, P, V);
- высокая дисперсность шлама (содержание частиц размером менее 10 мкм свыше 90%).

Сырьевые смеси с красным шламом имеют повышенную текучесть при влажности, на 4-15% меньшей влажности смесей, обычно применяемых в цементном производстве, что позволяет снизить энергозатраты на обжиг клинкера.

В целом можно отметить, что применение красного шлама практически не меняет основную технологию производства цемента и не сопряжено со значительными капитальными затратами.

Строительная керамика

Байеровские шламы вследствие алюможелезистого состава и высокой дисперсности пластичны, поэтому в смеси с глинами могут использоваться в производстве керамических изделий.

В опытно-заводском масштабе разработана технология производства глиняного кирпича методом пластического формования на основе красного шлама Днепроовского алюминиевого завода (содержание красного шлама более 70%). Потребление шлама кирпичным заводом с годовой мощностью 100 тыс.штук кирпича составит 350 тыс.т.

Производство кирпича из байеровского шлама реализовано фирмой "Джулини". Красный шлам смешивают с глиной (его количество в массе составляет 10-50%), прессуют и обжигают. Прочность кирпича превышает прочность кирпича из традиционного сырья, поэтому он пригоден для строительства высотных зданий.

В опытно-промышленном масштабе разработан и опробован способ производства силикатного кирпича с использованием в качестве высокодисперсного вяжущего бокситового шлама Павлодарского алюминиевого завода. Оптимальный состав силикатного кирпича следующий, % (по массе): песок - 76,2; бокситовый шлам - 18,8; известь - 5.



Выполнены исследования, показавшие эффективность использования красных байеровских шламов в производстве керамических цветных и глазурованных плиток, канализационных керамических труб и других изделий.



Применение красного шлама для восстановления почвы

Основные составляющие красного шлама устойчивы и идентичны природным соединениям, содержащимся в почве, за исключением алюмосиликатов щелочей. Последние медленно гидролизуются с выделением щелочи, затем карбонизируются, что неблагоприятно влияет на развитие растений. Процесс этот, правда, чрезвычайно медленный. При смешении красного шлама с небольшим количеством пахотной земли почва становится пригодной для произрастания растений. Вероятно, пахотная земля, содержащая глину или имеющая кислую почву, поглощает щелочь, выделенную алюмосиликатами. Проведенные фирмой «Пешине» исследования показали, что на такой почве можно выращивать помидоры и картофель. Предполагается, что физическая структура красного шлама способствует удержанию в почве влаги и питательных веществ.

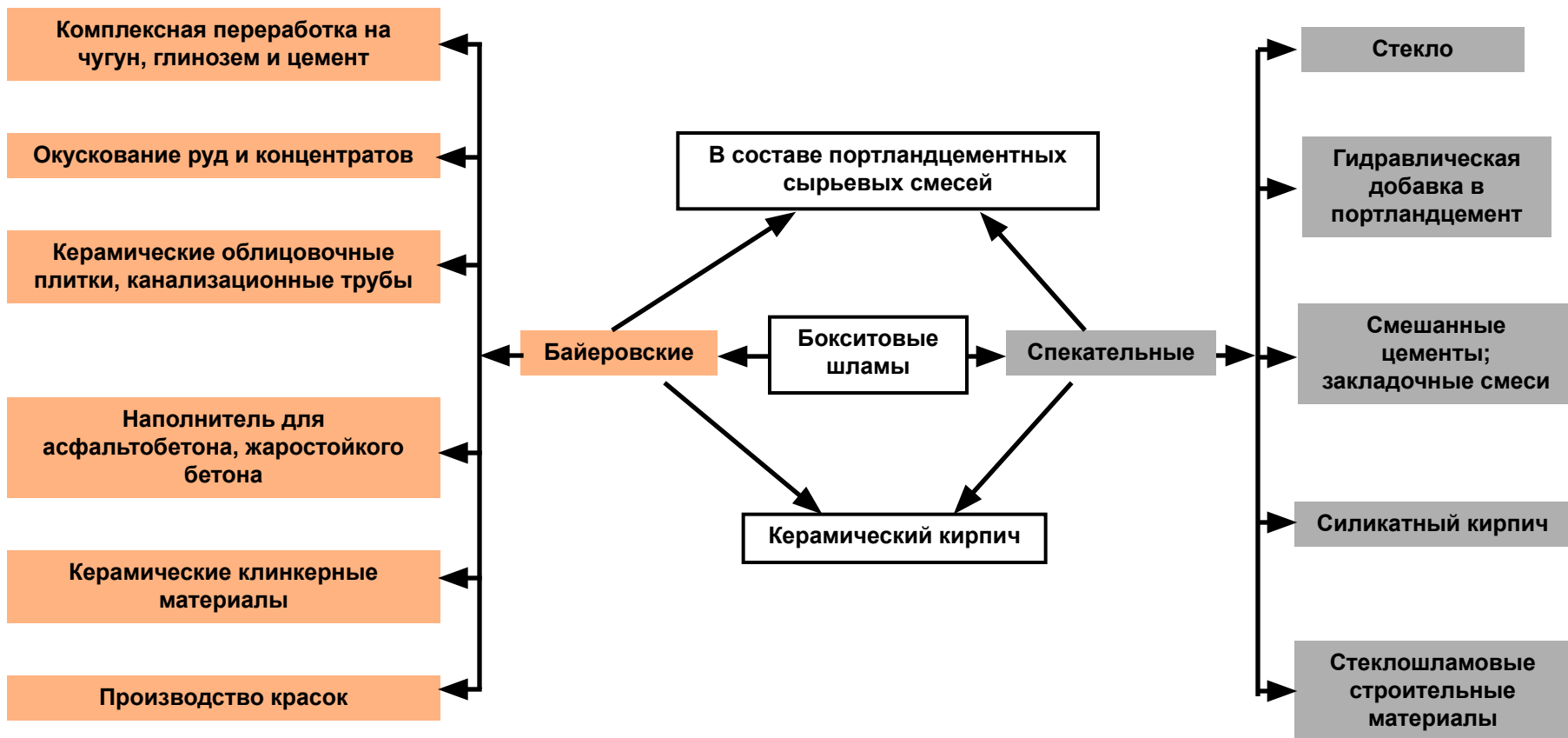
Использование бокситовых (байеровских) шламов для производства коагулянтов для очистки сточных вод

В последние годы в связи с расширением коммунального хозяйства городов, химизацией многих отраслей промышленности и сельского хозяйства, интенсивным развитием целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности значительно возросла потребность в этих продуктах. В настоящее время для очистки воды используют соли алюминия и железа.

Действие солей алюминия и железа основано на их гидролизе в водных растворах с образованием гидроксидов $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, которые в момент образования взаимодействуют с частицами взвешенных и коллоидных загрязнений, одновременно адсорбируя растворенные в воде органические вещества, а также различные ионы (F^- , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} и др.), образуя с коагулянтами нерастворимые соединения.

Байеровский шлам можно рассматривать в качестве сырьевого источника для производства комплексного железоалюминийсодержащего коагулянта. Производство такого коагулянта основано на серноокислотном разложении бокситового шлама из расчета образования смеси сульфата трехвалентного железа и сульфата алюминия.

Области использования бокситовых шламов



Утилизация красного шлама в различных отраслях промышленности (в отличие от комплексной переработки) связана с небольшим объемом капиталовложений, но ставит важную задачу - **организацию и внедрение на глиноземных заводах фильтрации и сушки красных шламов**, так как при погрузке, транспортировке и разгрузке шлама влажность его не должна превышать 15-20%.

При современных аппаратурно-технологических схемах переработки бокситов промытая шламовая пульпа, направляемая в отвал, имеет влажность 75-85%.

ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФЕЛИНОВЫХ ШЛАМОВ

В России широко осуществляется комплексная переработка нефелинового сырья на Пикалевском и Ачинском глиноземных комбинатах с получением глинозема, соды, поташа и цемента. Самый дешевый глинозем производится в Пикалевском производственном глиноземном объединении из Кольского нефелинового концентрата. Выпускаемая при переработке нефелинов сода характеризуется высоким насыпным весом, что в зарубежных странах достигается специальной ее обработкой. Поташ в России в настоящее время производится только из нефелинов.

Эксплуатационные затраты на производство указанных продуктов из нефелинового сырья на 10-15 % ниже затрат на производство их при отдельном получении:

- глинозема - из бокситов по способу Байера;
- соды - по аммиачному способу;
- поташа - из калийсодержащего сырья;
- цемента - из известняка и глины.

Основным фактором высокой эффективности этой технологии является возможность использования нефелинового шлама для производства цемента. На глиноземных заводах страны перерабатывающих нефелиновое сырье, ежегодно производится до 4,5 млн.т цемента.

Нефелиновый шлам на 75-85% из $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ твердого раствора двухкальциевого силиката в кристаллической решетке которого размещены второстепенные компоненты – Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 и др.

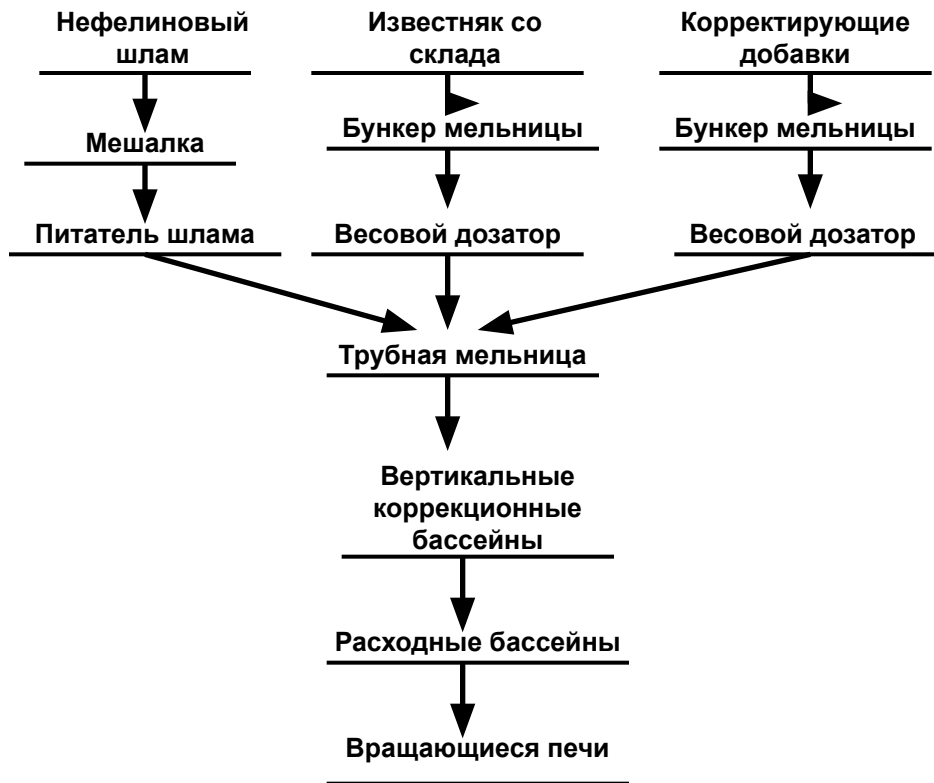
Применение нефелинового шлама в производстве цемента

Вследствие высокого содержания в белитовом шламе главных цементных оксидов CaO и SiO_2 промытый шлам является хорошим сырьем для производства цемента и в количестве 50-60% входит в портландцементные сырьевые смеси. Применение таких смесей обеспечивает:

- повышение производительности вращающихся печей на 22-28%;
- снижение удельного расхода тепла на 25-35% (замена части известняка белитовым шламом уменьшает расход сырьевой смеси на 1 т клинкера с 1,56-1,61т до 1,25-1,31т и снижает тепловые затраты, необходимые на декарбонизацию известняка).

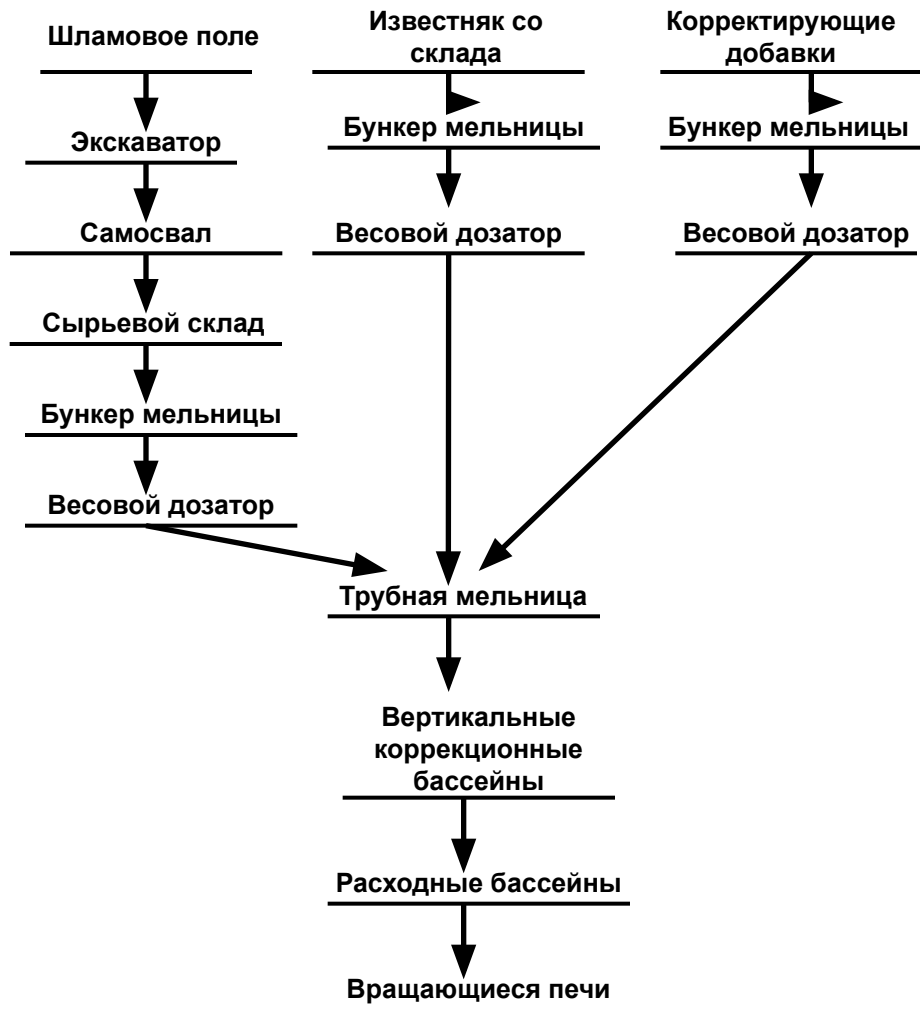
Для белитового шлама, направляемого на производство цемента, установлены следующие нормы щелочей: суммарное содержание ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) в пересчете на Na_2O не более 2,5%, в том числе водорастворимых не более 0,5%. Сырьевые смеси для производства цемента на основе нефелиновых шламов вследствие большей плотности характеризуются повышенной склонностью к оседанию в бассейнах и загустеванию, что вызывает необходимость их постоянного перемешивания. Особенностью технологических схем приготовления таких сырьевых смесей является совместный размол известняка с нефелиновым шламом, так как при раздельном помоле вследствие высокой влажности нефелинового шлама, поступающего из глиноземного производства (40%), суммарная влажность готового сырьевого шлама оказывается повышенной.

Принципиальная схема приготовления сырьевой смеси с использованием нефелинового шлама



- Нефелиновый шлам в виде суспензии влажностью 40 % после многократной противоточной промывки в глиноземном цехе репульпируется и транспортируется гидротранспортом в емкость, оборудованную быстроходной механической мешалкой. Из емкости шлам подается на совместный с другими компонентами размол в трубные мельницы. В промышленности применяются различные варианты схем приготовления сырьевых смесей, но во всех этих схемах для хранения шлама предусмотрены небольшие емкости. Применять для усреднения в хранения шлама большие емкости нельзя из-за опасности оседания и загустевания шлама. Для традиционного сырья наиболее распространены схемы с усреднением в горизонтальных бассейнах.

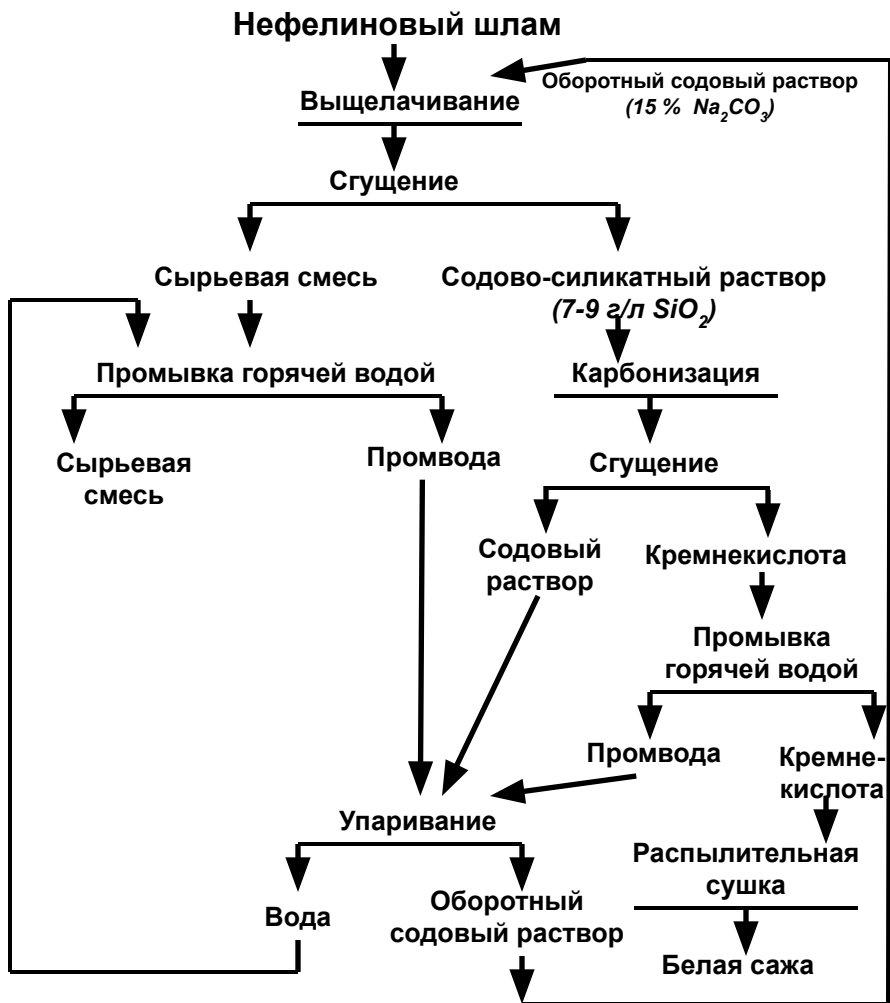
Технологическая схема приготовления сырьевой смеси с использованием шлама со шламовых полей



При использовании нефелинового шлама в твердом виде (со шламовых полей) схема предусматривает погрузку шлама на поле экскаватором в самосвалы, доставку на заводской оклад, перегрузку в бункера мельниц и дозирование на помол весовыми дозаторами. Очевидно, что такая схема менее экономична и может рассматриваться как временная, используемая до организации системы гидротранспорта нефелинового шлама в сырьевое отделение цементного завода.

- Переработка на цемент нефелинового шлама современных крупных глиноземных комбинатов (например, Ачинского) обеспечила бы объем производства цемента на одном заводе 10-14 млн.т в год, что в настоящее время экономически нецелесообразно из-за больших транспортных затрат на доставку цемента потребителям. Несоответствие мощностей глиноземного и цементного производств приводит к необходимости сброса части нефелинового шлама в отвал. Одним из путей ликвидации этого положения является увеличение доли нефелинового шлама в составе смеси для производства цемента. В этом случае при той же производительности по клинкеру потребление шлама возрастает. Такой путь, как показали исследования, возможен при удалении из нефелинового (белитового) шлама части кремнезема методами содового выщелачивания или углекислотной переработки.

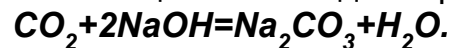
Принципиальная схема гидрохимической переработки нефелинового шлама методом содового выщелачивания



- При методе содового выщелачивания в результате протекания реакции:

$$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH}$$

смесь непрореагировавшего белитового шлама с карбонатом кальция и гидросиликатами кальция - готовую шихту для производства портландцемента и фильтрат - содо-кремнеземистый раствор, содержащий Na_2CO_3 , NaOH и Na_2SiO_3 . Из этого раствора путем карбонизации газами печей спекания получают ценный технический продукт - тонкодисперсную активную кремнекислоту (белую сажу) и оборотный содовый раствор для выщелачивания. Выделение кремнекислоты из раствора вызывается увеличением концентрации соды (Na_2CO_3) при нейтрализации каустической щелочи исходного раствора по реакции:



В результате реализации схемы гидрохимической переработки нефелинового шлама содовым выщелачиванием отпадает необходимость добычи и переработки известняка для цементного производства, примерно в 2 раза возрастает доля используемого белитового шлама и дополнительно получается ценный продукт - тонкодисперсная кремнекислота, используемая в качестве наполнителя в резиновой и бумажной промышленности.

Сравнительные схемы переработки нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината по существующему (а) и гидрохимическому (б) способам

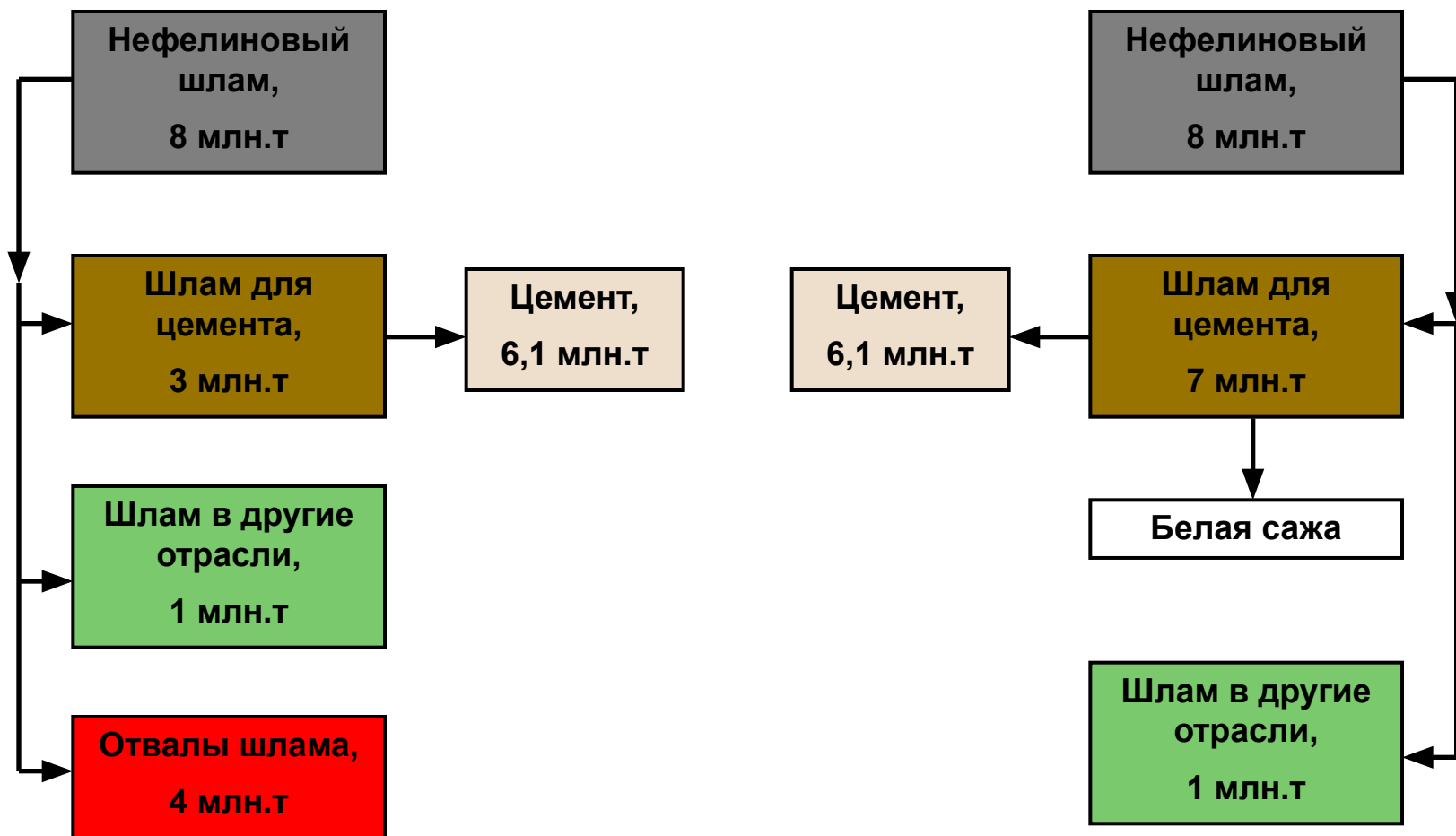
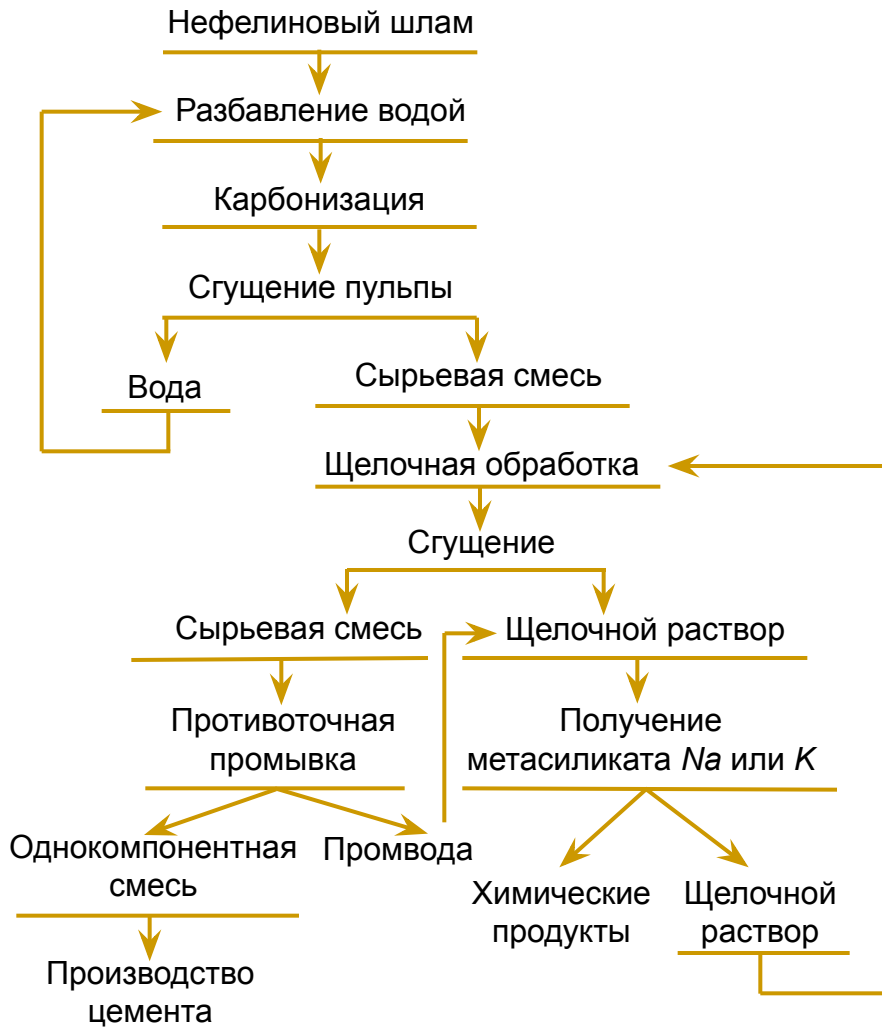
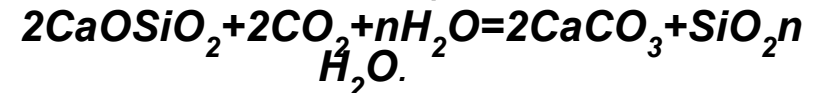


Схема углекислотного варианта гидрохимической переработки нефелинового шлама



Углекислотный способ основан на взаимодействии углекислого газа с $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в водной среде:



Извлечение кремнезема и получение однокомпонентной сырьевой смеси достигается щелочной обработкой сгущенной пульпы, кремнезем переходит в щелочной раствор по реакции:



а пульпа используется для производства цемента. Регенерация щелочного раствора может быть осуществлена выделением кремнезема в виде метасиликата натрия или калия, являющихся товарными продуктами. Способ прошел опытно-заводские испытания.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА В РАЗНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

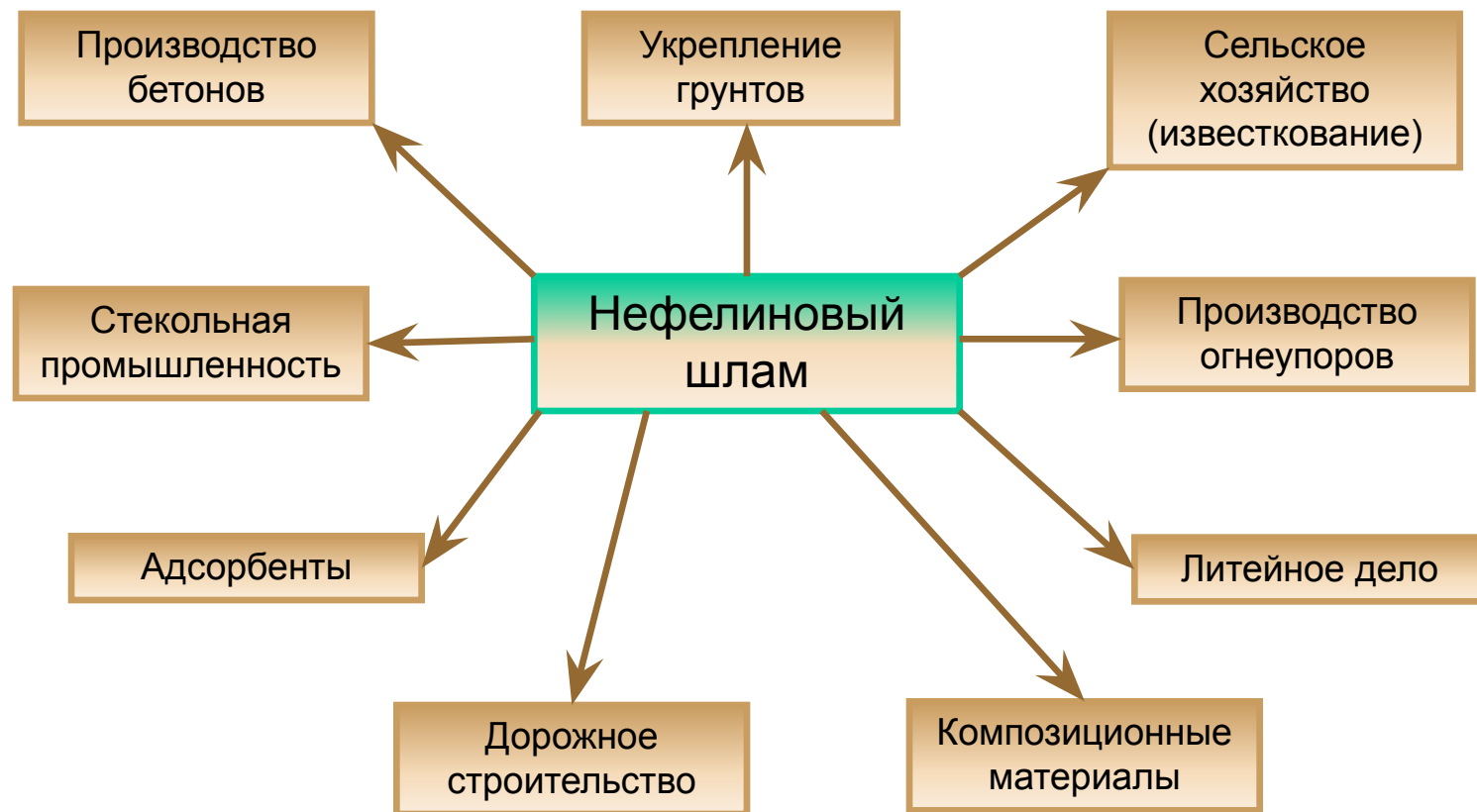
- **Технология бетонов.** Использование нефелинового шлама в технологии бетона возможно по следующим направлениям:
 - а) в составе вяжущего вещества (смешанных цементов, содержащих нефелиновый шлам);
 - б) в качестве мелкого заполнителя для легкого бетона («белитовый песок») в сочетании с крупным пористым заполнителем.
- **Автоклавные материалы.** Нефелиновый шлам в чистом виде и с активаторами твердения в условиях автоклавной обработки проявляет высокую гидравлическую активность, что было использовано для получения материалов типа силикатного кирпича с применением в качестве вяжущего нефелинового шлама.
- **Технология огнеупоров.** Использование нефелинового шлама в технологии огнеупоров возможно по двум направлениям: в составе композиционных материалов и в качестве компонента огнеупорных масс.

- **Технология стекла и ситаллов.** Состав нефелинового шлама и его высокая реакционная способность при высоких температурах по отношению к компонентам с кислотными свойствами делают возможным его использование в качестве компонента шихт для производства стекла и ситаллов (типа шлакоситаллов).
- **Литейное дело.** Использование нефелинового шлама в качестве порошкового отвердителя при изготовлении литейных форм (например, для стального и чугунного литья).
- **Нефелиновый шлам — в составе композиционных материалов.** Нефелиновый шлам может быть использован в качестве реагента, обеспечивающего твердение ряда материалов специального назначения (клеи, мастики, шпатлевки) за счет взаимодействия двухкальциевого силиката с фосфатными затвердителями.

- **Нефелиновый шлак в сельском хозяйстве.** Нефелиновый шлак может быть попользован в сельском хозяйстве для известкования кислых почв. Эта область применения нефелинового шлама основана на медленном гидролизе и разложении двухкальциевого силиката под действием атмосферных осадков с выделением извести, снижающей кислотность почвы.
- **Тонкодисперсные наполнители на основе кремнекислоты и гидросиликатов кальция.** Тонкодисперсные наполнители, используемые в технологии пластмасс, красок, бумаги и т. д., получают в основном двумя способами: гидротермальным синтезом из извести и кварца или путем обменной реакции между силикатом натрия (жидким стеклом) и хлористым кальцием. Разработан способ получения тонкодисперсных наполнителей на основе кремнекислоты и гидросиликатов из промышленных отходов, содержащих двухкальциевый силикат, в частности из нефелинового шлама.
- **Обжиговый кирпич из нефелинового шлама.** показана возможность получения обжиговых изделий типа глиняного кирпича на базе нефелинового шлама естественной гранулометрии с модулем крупности 1,5—12,6 и пластичной глины путем полусухого прессования с последующим обжигом при 800—900°С. Керамические массы из нефелинового шлама и пластичной глины обладают хорошими формовочными свойствами и после обжига дают изделия, удовлетворяющие стандартным требованиям по прочности, водостойкости, водопоглощению, объемному весу, морозостойкости и т. д.

- **Дорожное строительство.** В дорожном строительстве нефелиновый шлам может быть использован для укрепления грунтов в составе цементных композиций, а также в качестве отвердителя жидкостекольных инъекционных составов. При использовании для укрепления грунтов нефелиновых цементов рекомендованные составы содержат 55—85% нефелинового шлама, 15—45% извести и 15—120% гипса в зависимости от типа укрепляемых грунтов. Инъекционные составы для укрепления грунтов готовят из жидкого стекла, нефелинового шлама, поверхностноактивного вещества и воды. Такие составы могут быть использованы для укрепления водонасыщенных средне- и мелкозернистых песков. Специфический зерновой состав и пористость нефелинового шлама позволили рекомендовать его использование в качестве дренирующего слоя дорожной одежды, обеспечивающего высокий коэффициент фильтрации наряду с высокими физико-механическими свойствами и морозостойкостью.
- **Использование нефелинового шлама в качестве сорбентов.** Нефелиновый шлам может быть использован в качестве неорганического сорбента для очистки сточных вод от микроколичеств ионов цветных и тяжелых металлов. Двухкальциевый силикат нефелинового шлама вступает в реакции ионного обмена с растворами таких металлов, как Zn^{2+} ; Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Ni^{3+} и т. д., образуя малорастворимые силикаты этих металлов, выводя их из раствора и накапливая в твердой фазе — в составе сорбента.

Схема возможных областей использования нефелинового шлама



ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Цветная металлургия

По химическому составу шлаки цветной металлургии можно условно разделить на три группы:

- 1. шлаки свинцовой и оловянной плавки, небольшое количество шлаков медной плавки, содержащие летучие компоненты (цинк, свинец, олово) в таком количестве, что их экономически выгодно извлекать без комплексной переработки шлака;
- 2. шлаки медной плавки, содержащие менее 5% цинка и свинца, с малым содержанием меди и высоким содержанием железа. Переработка их целесообразна лишь при комплексном извлечении летучих компонентов, железа и силикатной составляющей;
- 3. никелевые шлаки и часть медных шлаков, в которых цветных металлов мало и мало железа, поэтому возможна прямая переработка для использования силикатной части.

Примерный состав отвальных шлаков

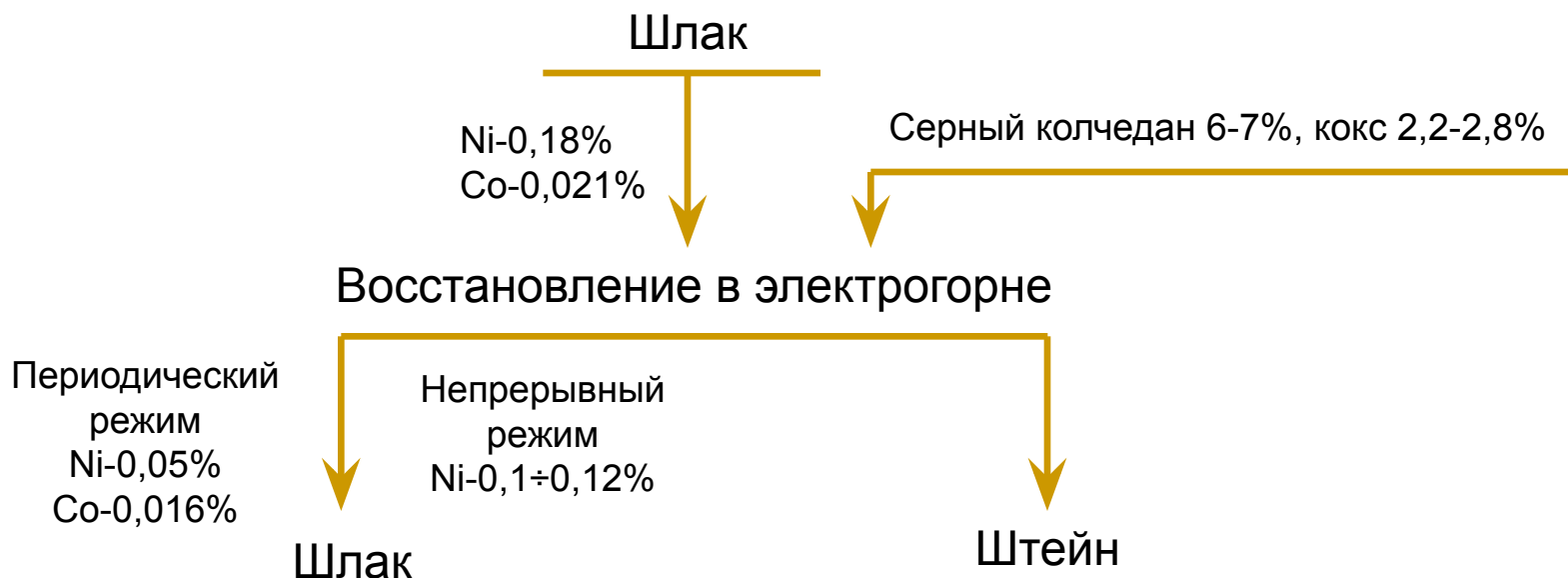
Компонент	Состав шлака, %			
	Медеплавильные заводы	От переработки сульфидных медно-никелевых руд	От переработки окисленных никелевых руд	Свинцовой плавки
Cu	0,3-0,6	0,08-0,17	-	0,2-0,7
Ni	-	0,07-0,10	0,17	-
Co	-	0,025-0,030	0,02-0,03	-
Pb	-	-	-	1,0-3,5
ZnO	2,5-5,0	-	-	8-29
FeO	26-42	25-40	19-22	24-35
CaO+MgO	5-13	13-22	22-30	9-15
SiO ₂	32-42	40-42	43-48	19-25

- В зависимости от содержания цветных металлов шлаки подвергают обеднению или используют их без предварительного обеднения. Наибольший экономический эффект дает комплексная переработка шлаков, когда все их компоненты, в том числе и неметаллические соединения, используют для получения товарной продукции. Однако в большинстве случаев организация комплексной переработки шлаков требует значительных капиталовложений. Поэтому заслуживают большого внимания способы внепечной доработки шлаков с целью дополнительного извлечения из них цветных металлов.

Обеднение отвальных шлаков шахтной плавки окисленных никелевых руд

- Учитывая низкое содержание металлов в шихте шахтных печей и получение большого количества отвальных шлаков, потери металлов в них особенно велики (до 20% Ni и более 50% Co). Были проведены исследования обеднения шлаков в электрогорне путем восстановления шлака коксиком с добавлением в качестве сульфидизатора серного колчедана. В периодическом режиме при введении 6-7% колчедана, 2,2-2,8% кокса (к массе шлака) и длительности пребывания шлака в электрогорне 3 часа шлак был обеднен по никелю с 0,18 до 0,05%, а по кобальту – с 0,021 до 0,016%. Расход электроэнергии составил 400 квт.ч/т шлака. При работе в непрерывном режиме в шлаке оставалось 0,10-0,12% Ni.

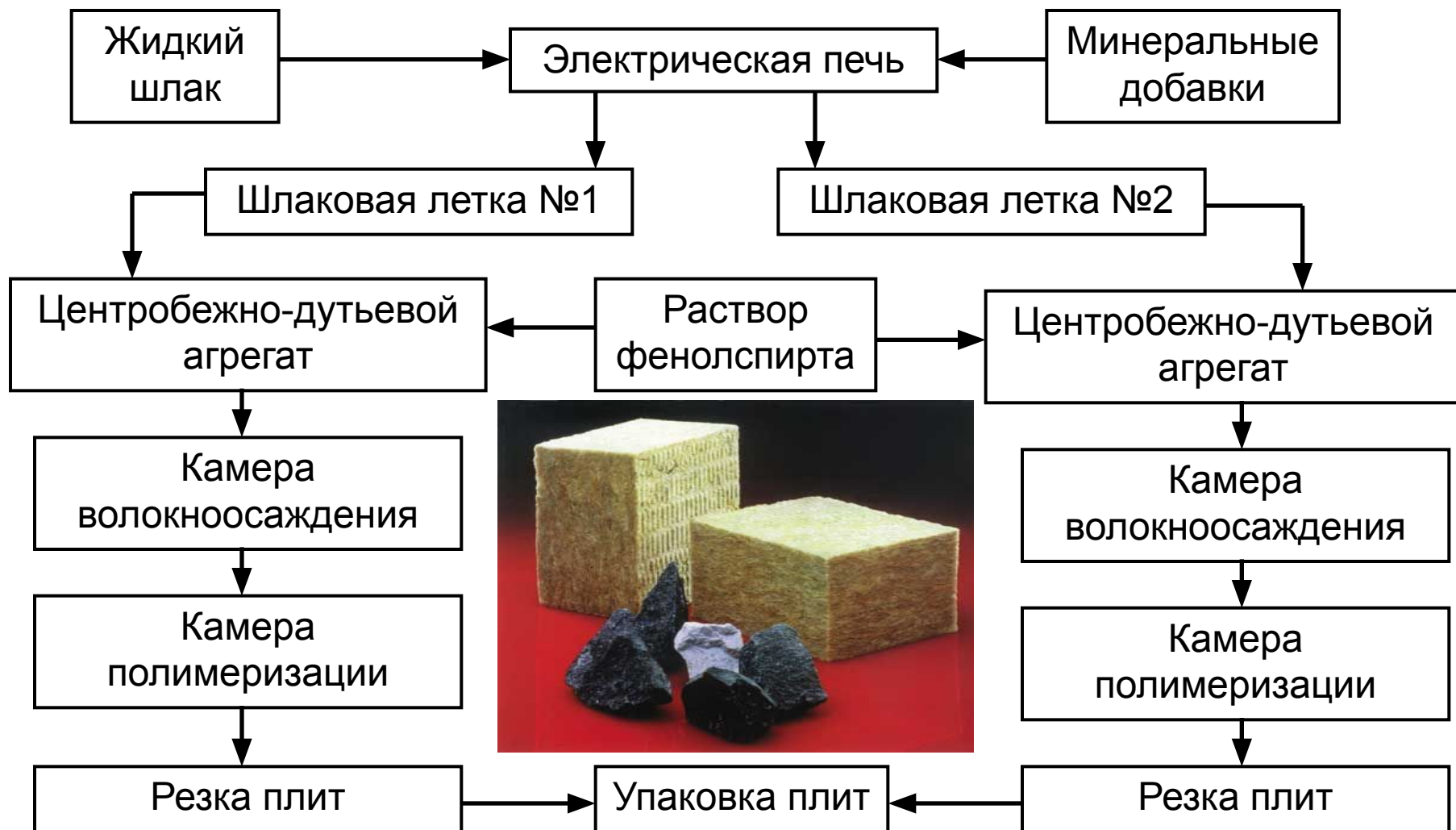
Схема обеднения отвальных шлаков шахтной плавки окисленных никелевых руд



Использование отвальных шлаков в производстве стройматериалов

- Переработка шлаков, образующихся на предприятиях медной и никель-кобальтовой подотраслей, на песок и щебень после извлечения ценных металлов представляется наиболее кардинальным путем решения проблемы их утилизации, существенно приближающим производство цветных металлов к безотходному. Потребность в песке и щебне (гравии) очень велика и исчисляется миллионами кубических метров.
- Гранулированные шлаки никелевого и медеплавильного производства являются хорошим сырьем для приготовления вяжущих веществ автоклавного твердения и полученные на их основе клинкерные цементы могут использоваться при изготовлении бетонных и железобетонных изделий и конструкций. Таким образом, отвальные шлаки медного и никелевого производств являются базой шлакоперерабатывающих предприятий для выпуска каменного литья и строительных материалов.

Производство минеральной ваты



Шлак в ковшах емкостью 11 м³ доставляют на установку в жидком виде по железной дороге на расстояние 1 км и заливают в электропечь. В электропечи емкостью 140 т к шлаку добавляют 20% нефелинового концентрата комбината «Апатит» для корректировки состава шлака и приближения его к составу природного базальта. После сплавления с нефелином расплав имеет состав, %:

44,25 SiO₂; 9,80 Al₂O₃; 18,59 FeO; 16,22 MgO;
3,4 CaO; 4,2 (Na₂O+K₂O); 0,4 S; 3,5 прочие.

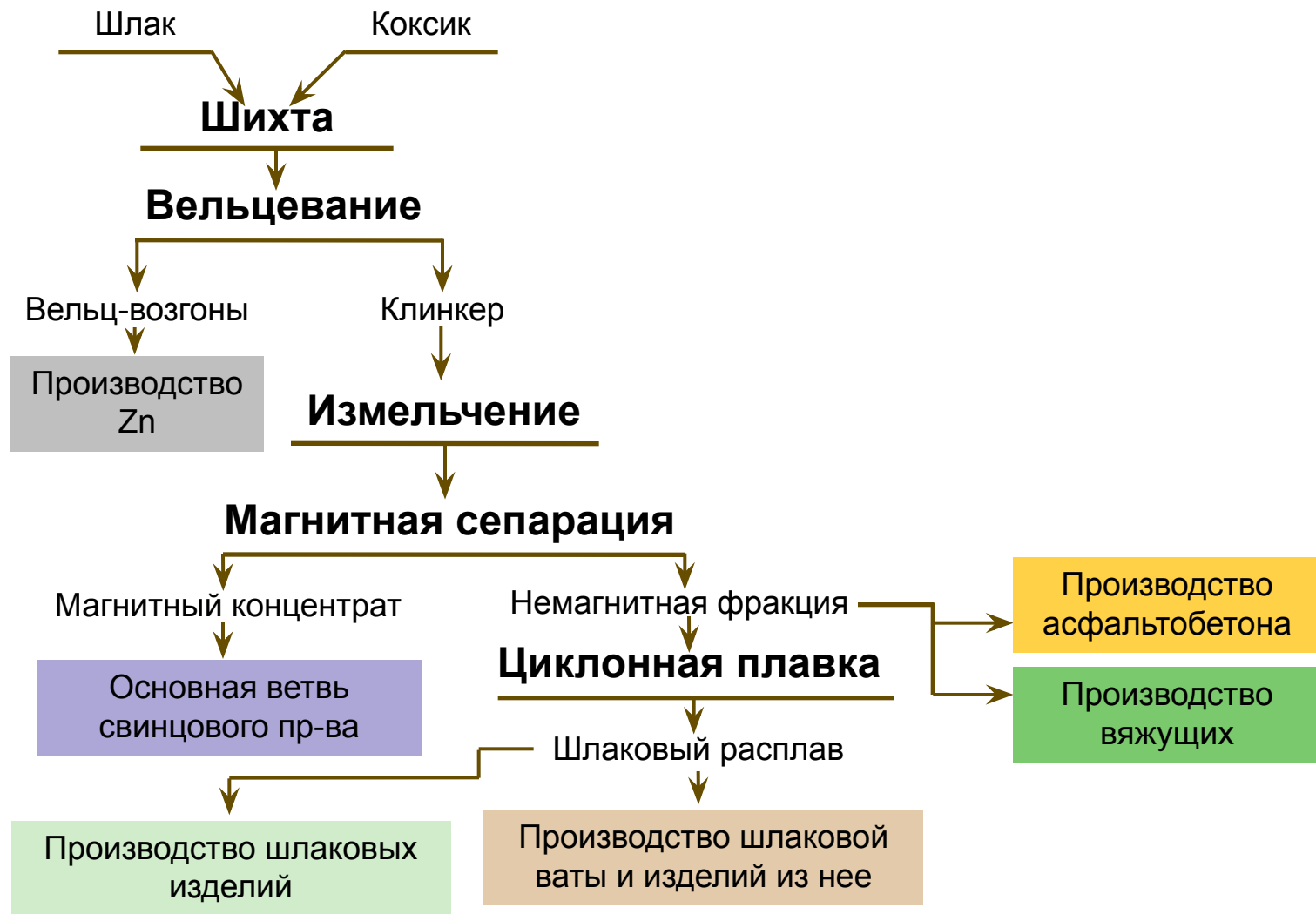
Корректировку шлака по содержанию закиси железа ведут в рудной электропечи, добавляя железистые оборотные материалы.

- В электропечи температура расплава поднимается с 1300 до 1400-1500°С. Для получения ваты расплав выпускают через одну из леток в лоток центрифуги, установленный под углом 20° к горизонту. Под действием центробежной силы расплав разбрызгивается и струёй пара выносятся в виде тонких стеклообразных волокон в камеру осаждения. Из камеры вату выгружают сетчатым транспортером, передвигающимся вдоль днища.
- Газы удаляют через сетку транспортера. Для обеспыливания волокна орошают эмульсолом, который вводят сверху через форсунку камеры волокноосаждения. Для изготовления минераловатных плит в процессе образования волокон к ним добавляют связку в виде раствора фенолспирта. Пропитанный раствором фенолспирта ковер минеральной ваты поступает в камеру полимеризации, где он подсушивается в первой зоне при 130-160°С и полимеризуется при 170-190°С. По выходе из камеры полимеризации отвердевший ковер разрезают дисковыми ножами на плиты заданных размеров.

Переработка цинксодержажщих шлаков свинцового производства

- Цинксодержажщие шлаки свинцового производства нельзя использовать для строительных целей без предварительного извлечения из них ценных металлов: цинка, свинца, кадмия и др. Технология комплексной переработки твердых шлаков свинцовой плавки (в том числе и из отвалов) вельцеванием с последующей магнитной сепарацией клинкера и использованием немагнитной его части для производства строительных материалов была освоена на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате.

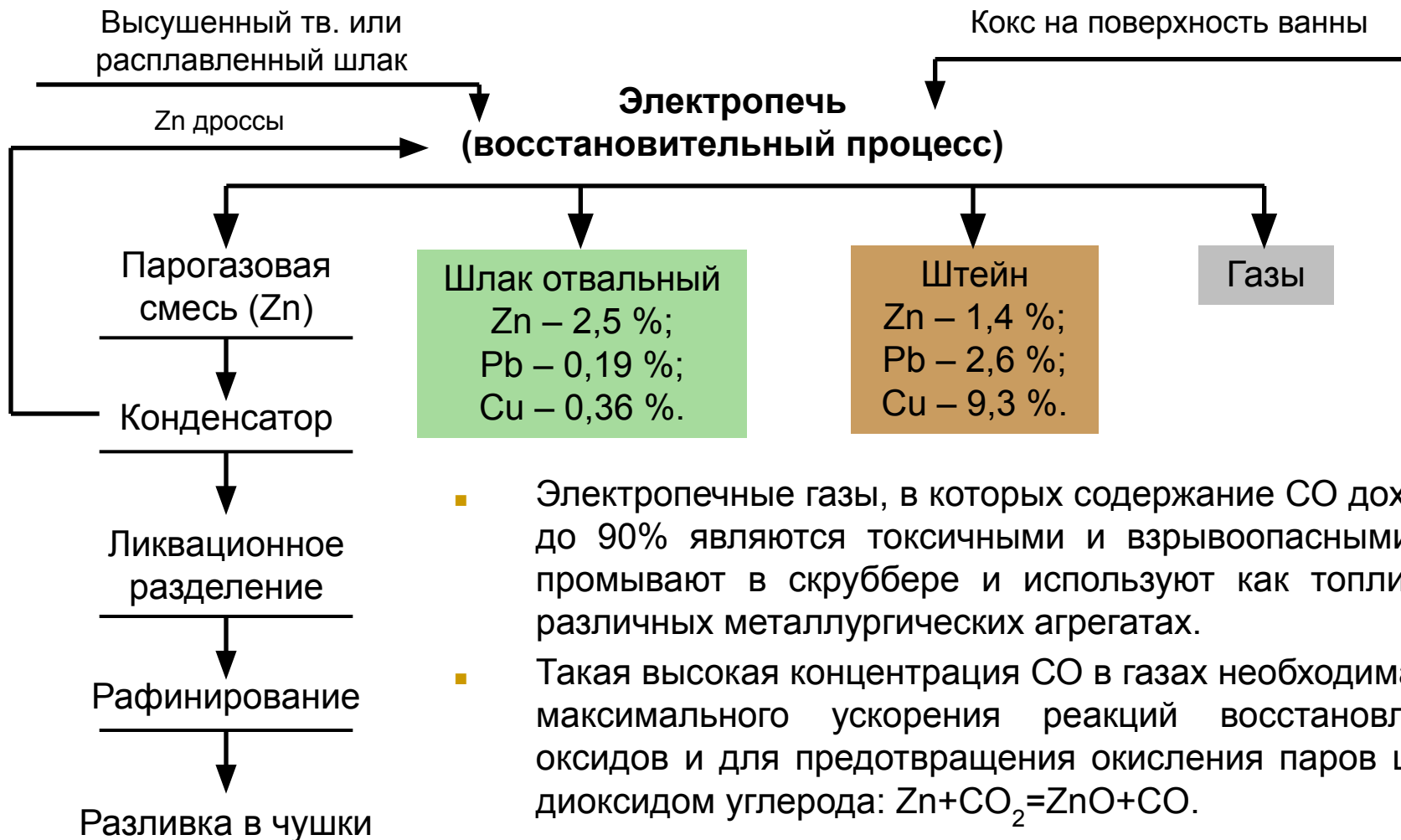
Технологическая схема комплексной переработки твердых шлаков свинцовой плавки



- Твердые шлаки с отвала и гранулированный шлак текущей выдачи перерабатывают в смеси с коксиком на стандартной вельц-печи (40x2,44 м). Гранулированный шлак имеет состав, %:
 - 9—13 Zn; 1,4—2,5 Pb;
 - 0,7—0,9 Cu; 23—30 Fe;
 - 7—10 CaO; 23—25 SiO₂;
 - 4—5 Al₂O₃; 1—1,5 S.
- Около 80% составляет фракция—1,6 мм. Расход коксика равен 40—42% к массе шлака.

- Производительность вельц-печи по сухому шлаку достигает 6 т/ч при расходе коксика 2,5 т/ч.
- Извлечение в отгоны цинка составляет 93—97%, свинца 90—92%.
- Клинкер от вельцевания шлаков содержит 0,39—0,87% Zn и 0,05—0,1% Pb.
- Выход клинкера составляет 75—85% от массы шихты.
- Свинцово-цинковые возгоны поступают на выщелачивание серной кислотой. Растворы направляют в основное цинковое производство, а свинцовый остаток (кеки) от выщелачивания возгонов перерабатывают в свинцовом производстве.
- Клинкер измельчают в шаровой мельнице и подвергают магнитной сепарации, магнитный концентрат используют в шахтной свинцовой плавке в качестве восстановителя, немагнитная фракция для изготовления строительных материалов.

Электротермическая переработка цинксодержащих шлаков свинцового производства



Достоинства технологии:

- 1) возможность получения в одну стадию готовых продуктов — металлического цинка и свинца, штейна и отвального шлака;
- 2) отсутствие топочных газов, простота их очистки и использования;
- 3) невысокий расход кокса;
- 4) возможность полной механизации и автоматизации процесса.

Недостатки технологии:

- относительно невысокая скорость возгонки цинка и, как следствие, низкая удельная производительность;
- неэкономичность при высокой стоимости электроэнергии;
- получение цинка низкого качества;
- необходимость тщательной герметизации агрегата.

Пути усовершенствования электротермической переработки шлака

Электротермическая переработка шлаков, особенно цинксодержащих, в значительной степени может быть усовершенствована и интенсифицирована за счет использования природного газа (газоэлектротермия) или применения дутьевых пламенных агрегатов. При этом:

- резко возрастает интенсивность перемешивания шлакового расплава;
- улучшается контакт шлака с восстановителем;
- возрастает скорость возгонки цинка и других летучих компонентов;
- создаются условия для слияние мелких капелек сульфидов и металлов.

Флотация шлаков

Флотацию используют для извлечения цветных металлов из **конвертерных шлаков и шлаков автогенных процессов медеплавильного производства.**

Суть флотации шлаков та же, что и флотационного обогащения руд — вскрыть дисперсные включения сульфидов цветных металлов за счет воздействия реагентов и воздуха, отделить их от шлакообразующих компонентов и получить соответствующий концентрат.

Для успешного проведения флотации шлака необходима его предварительная термическая подготовка — **медленное охлаждение**, цель которого получить более крупные зерна сульфидов и других соединений. Кристаллизацию шлаков осуществляют в прудках слоем 300—350 мм или в изложницах разливочных машин.

Термически подготовленный шлак дробят в три стадии и в мельницах самоизмельчения доводят до крупности 95—98 % класса (0,05—0,07 мм), после чего флотируют с применением соответствующих реагентов.

При флотации конвертерных шлаков (3,0—3,5% Cu) получают медный концентрат (20—30% Cu) с извлечением в него 85—90% меди и в хвосты 0,2—0,4% Cu.

При флотации шлаков кислородно-факельной плавки получен медный концентрат и хвосты с содержанием меди 10,3—25,0 и 0,10—0,22 % соответственно. Извлечение меди в концентрат составляет 86—89,5, драгоценных металлов 90—93 %.

Электротермическое обеднение конвертерных шлаков никелевого и медно-никелевого производства

Электротермической переработке можно подвергать твердые и жидкие шлаки.

Их усредненный состав, %:

Ni	Cu	Co	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S
до 3	до 2,5	0,15-0,7	45-50	20-28	3-4	1-2	1,5-3

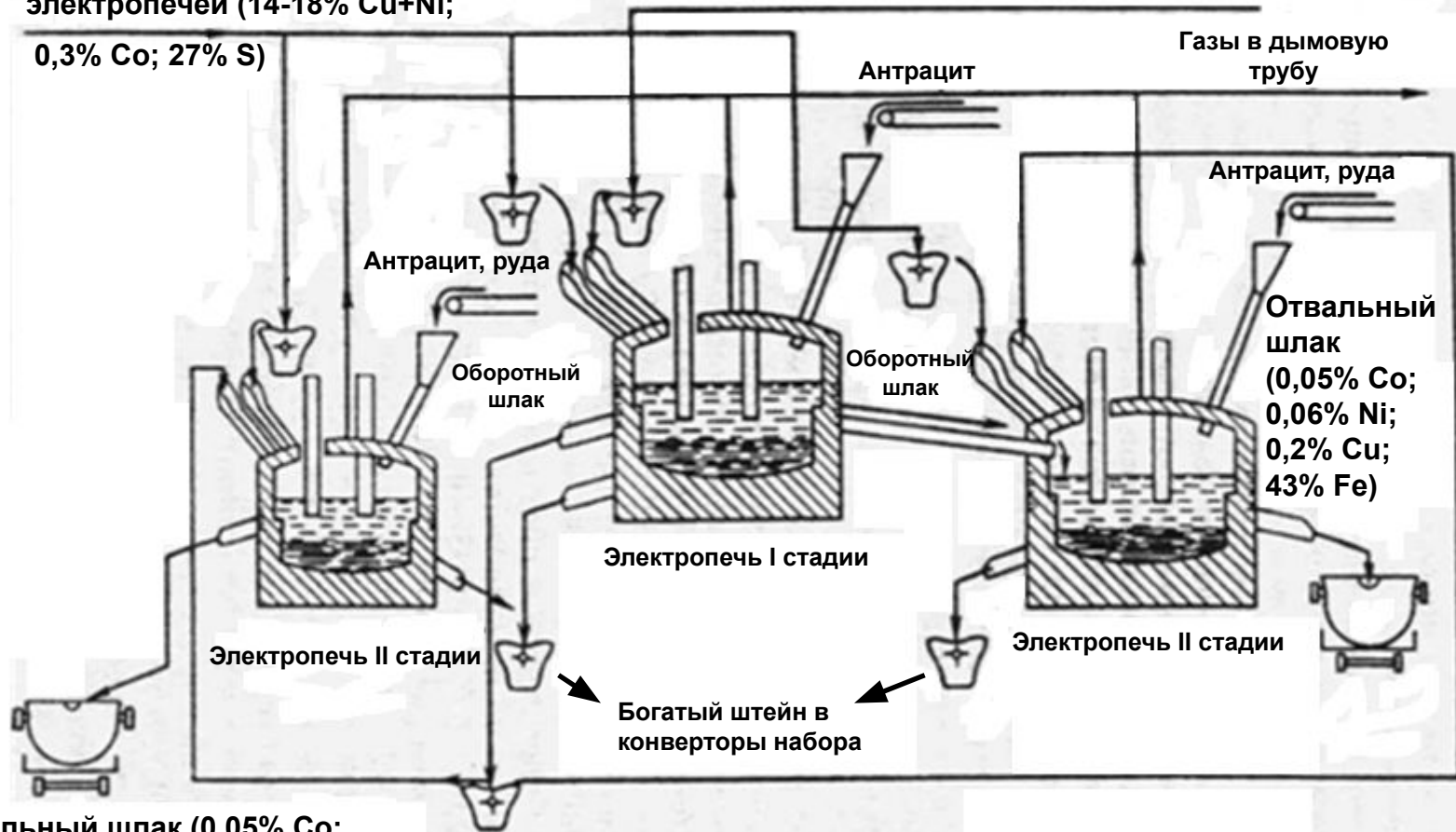
Вследствие высокого содержания железа эти шлаки характеризуются повышенной плотностью (4 г/см³), они легкоплавки и при температуре выше 1370 К достаточно жидкотекучи. Содержание магнетита в шлаках 10—30%. Магнетит ухудшает свойства шлаков, увеличивает растворимость в них цветных металлов. Магнетит в шлаках может быть разрушен действием различных восстановителей: углерода, железа, кремния, сульфида железа и др.

Электротермическая схема обеднения конвертерных шлаков

Штейн руднотермических электропечей (14-18% Cu+Ni;

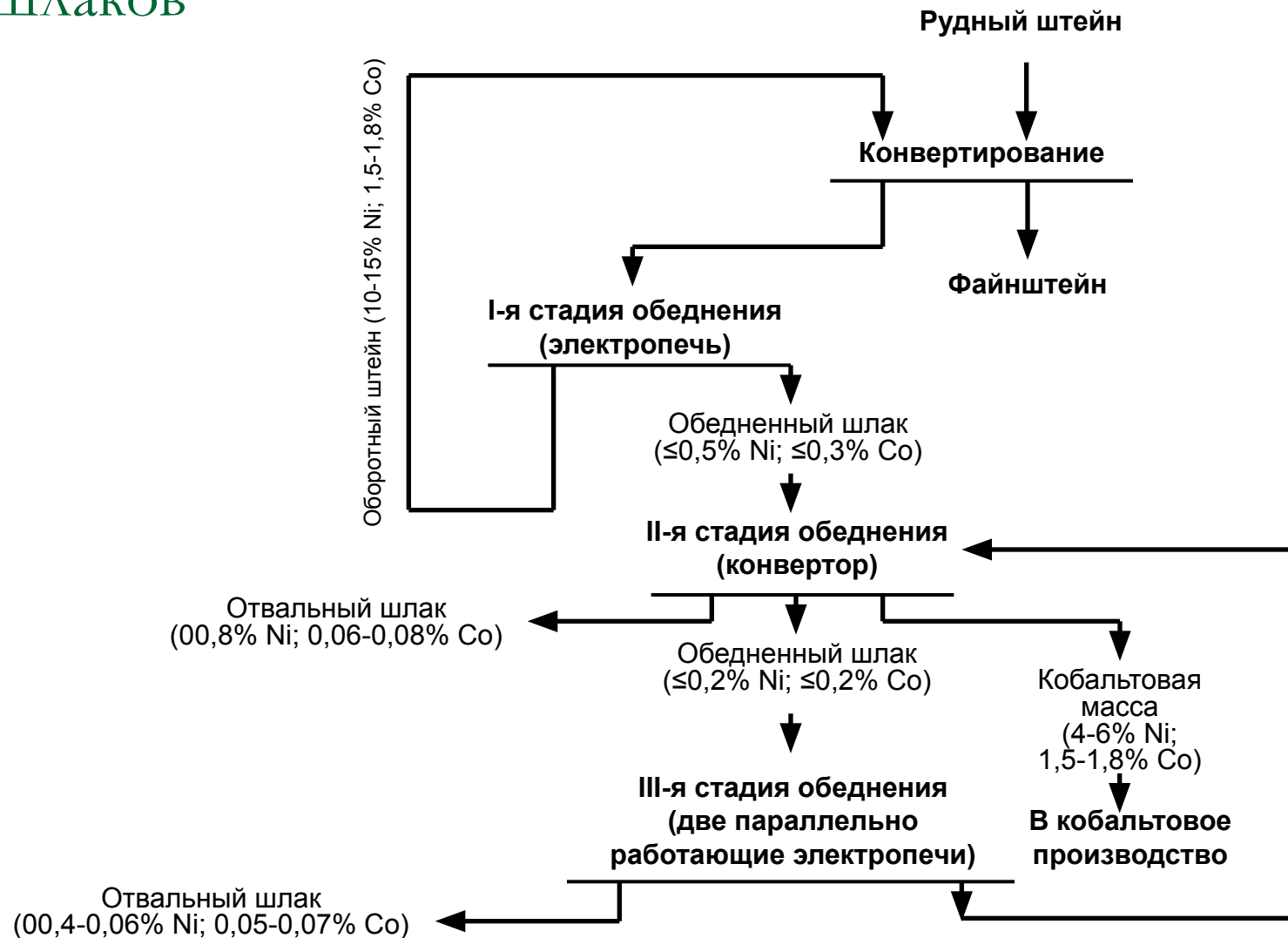
0,3% Co; 27% S)

Конвертерный шлак (0,5% Co; 2-4% Cu+Ni; 48% Fe)

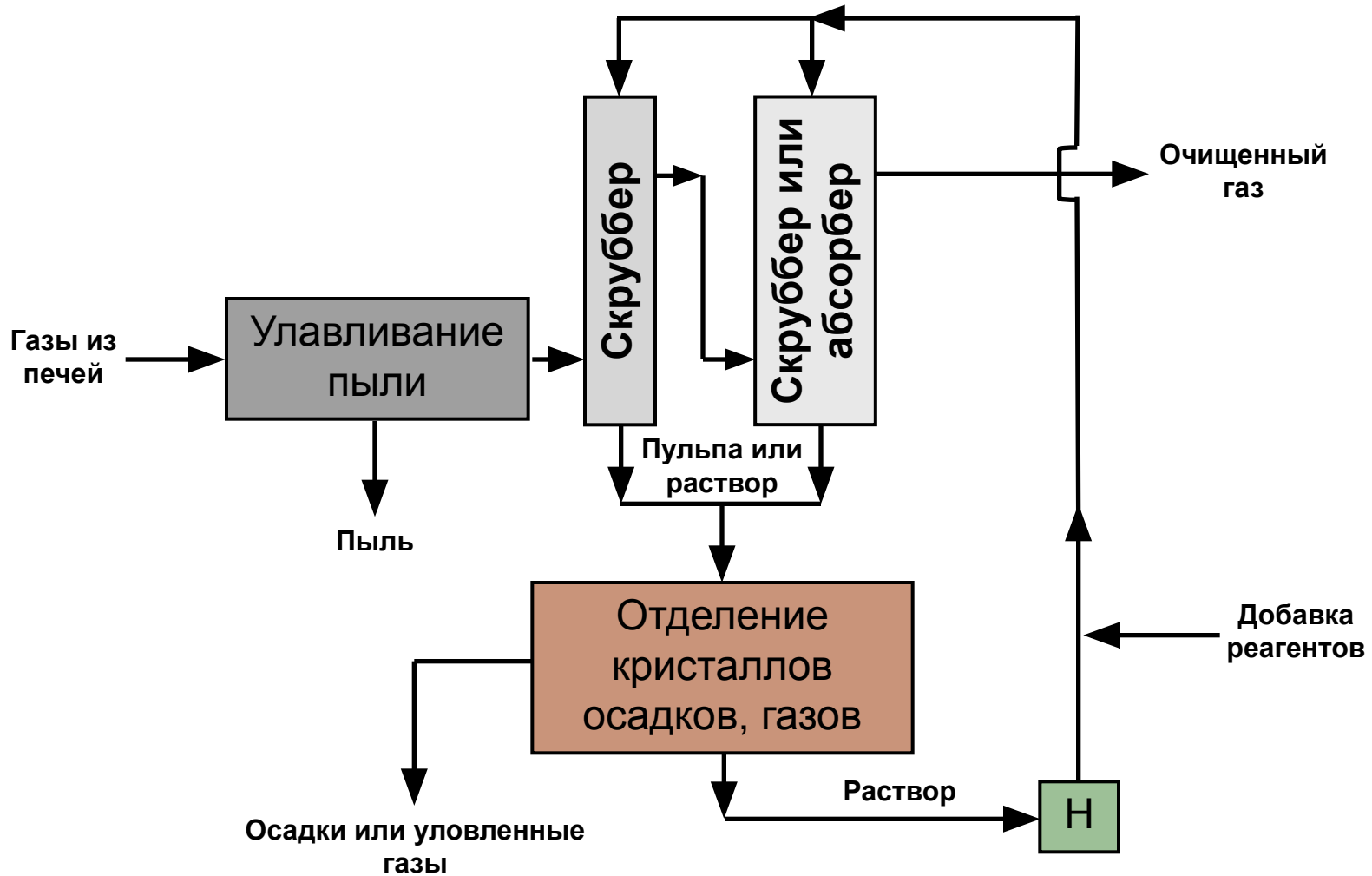


Отвальный шлак (0,05% Co; 0,06% Ni; 0,2% Cu; 43% Fe)

Комбинированная схема обеднения конвертерных шлаков



Принципиальная схема очистки газов от газовых составляющих



Очистка газов печей цветной металлургии от газовых составляющих: SO_2 , SO_3 , H_2S , HCl , Cl_2 , HF и др. может осуществляться по принципиальной схеме, приведенной на рисунке. Отходящие из печей газы вначале очищают от пыли в сухих пылеуловителях и затем направляют в скрубберы или абсорберы, орошаемые водными растворами различных реагентов, вступающих в химическое взаимодействие с газовыми составляющими. В результате промывки, газовые составляющие поглощаются раствором, который передается на кристаллизацию и выделение твердых или газообразных продуктов. После очистки раствор вновь поступает на циркуляцию в систему орошения скрубберов или абсорберов.

Классификация серосодержащих металлургических газов

```
graph TD; A[Классификация серосодержащих металлургических газов] --> B[Бедные газы, содержащие менее 3% диоксида серы, образуются при переработке сырья в отражательных, шахтных, руднотермических, вельц-печах, агломашинах и конвертерах.]; A --> C[Богатые газы с содержанием диоксида серы от 3 до 16% образуются в при обжиге медных, цинковых и никелевых концентратов, при конвертировании медных и никелевых штейнов в конвертерах с боковым отсосом.]; A --> D[Концентрированные газы с содержанием диоксида серы более 20% образуются при автогенной плавке медно-никелевых сульфидных, свинцовых руд и концентратов. В результате широкого внедрения автогенных процессов на предприятиях цветной металлургии объемная доля этих газов, а также количество серы в них будут постоянно возрастать.];
```

Бедные газы, содержащие менее 3% диоксида серы, образуются при переработке сырья в отражательных, шахтных, руднотермических, вельц-печах, агломашинах и конвертерах.

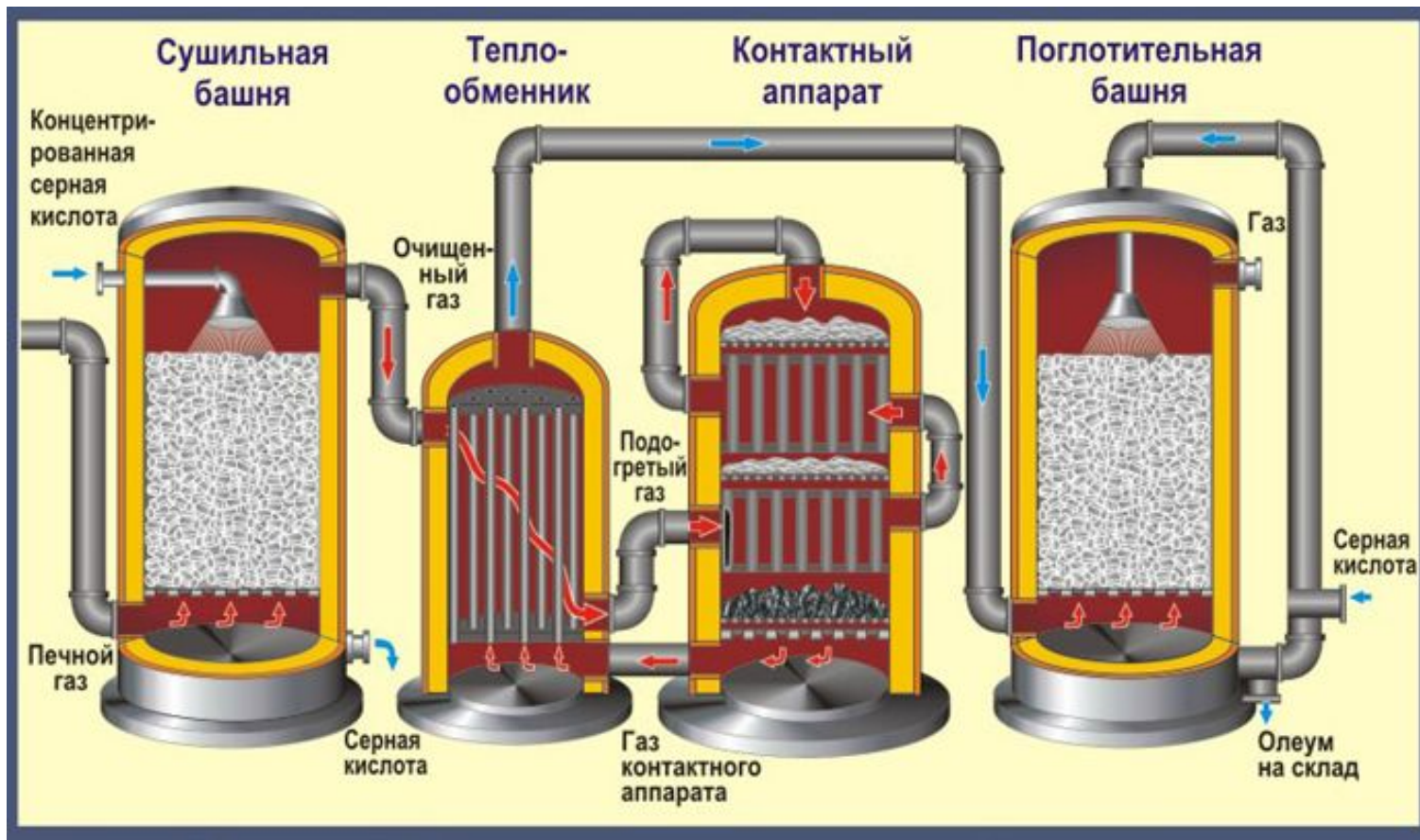
Богатые газы с содержанием диоксида серы от 3 до 16% образуются в при обжиге медных, цинковых и никелевых концентратов, при конвертировании медных и никелевых штейнов в конвертерах с боковым отсосом.

Концентрированные газы с содержанием диоксида серы более 20% образуются при автогенной плавке медно-никелевых сульфидных, свинцовых руд и концентратов. В результате широкого внедрения автогенных процессов на предприятиях цветной металлургии объемная доля этих газов, а также количество серы в них будут постоянно возрастать.

Способы утилизации серосодержащих газов

- Совершенствование технологии металлургического производства, применение кислорода, строительство газоохладяющих сооружений (котлов-утилизаторов, испарительного охлаждения), реконструкция газоотводящих систем, организация циркуляции газов и т. д.
- Модернизация действующих сернокислотных производств с применением двойного контактирования и промежуточной абсорбции газов.
- Организация производства элементарной серы из газов, содержащих более 10 % SO_2 в районах, где затруднена реализация серной кислоты.
- Обогащение слабоконцентрированных газов за счет их смешивания с более концентрированными или сжигания в них элементарной серы.
- Организация санитарной очистки газов.

Производство серной кислоты из печных газов



- Основным методом утилизации серосодержащих газов (3,5-4,0% SO_2) на предприятиях цветной металлургии является производств из них серной кислоты. Контактная схема предусматривает катодическое окисление SO_2 до SO_3 с последующим присоединением воды.
- На отечественных заводах используют ванадиевые катализаторы типа **БАВ** (**барий алюмованадиевый**) и **СВД** (**сульфованадиевый на диатолите**), содержащих 6-8% V_2O_5 и работающих при 710-870К.
- Диоксид серы в газовой смеси восстанавливает ион ванадия (**V**) до иона **V(IV)**, а кислород, находящийся в газовой смеси, вновь окисляет последний до иона **V(V)**:
 - $2\text{V}^{5+} + \text{O}^{2-} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{V}^{4+} + \text{SO}_3$,
 - $1/2\text{O}_2 + 2\text{V}^{4+} \rightarrow 2\text{V}^{5+} + \text{O}^{2-}$.
- Газы должны быть тщательно очищены от пыли и вредных примесей (тумана серной кислоты, соединений мышьяка, селена, фтора, ртути и др.), которые являются «ядами» для катализатора и снижают качество товарной серной кислоты.
- Технологические газы имеют температуру до 620 К и содержат до 30-50 мг/м³ пыли. Пыль осаждают в сухих электрофильтрах, проводят несколько стадий промывки газов растворами серной кислоты. Осаждение тумана и паров осуществляется в мокрых электрофильтрах, затем следуют увлажнение газа и повторная очистка в мокрых электрофильтрах.

От As_2O_3 , SeO_2 , HF и SiF_4 газы очищают промывкой растворами серной кислоты. Из промывных растворов и конденсата мокрых электрофильтров примеси осаждаются либо за счет снижения их растворимости при охлаждении, либо за счет изменения концентрации промывной кислоты. Селен из растворов может быть осажден за счет восстановления SeO_2 до Se^0 диоксидом серы. Возможен вывод из промывных растворов, соединений мышьяка и фтора химическим путем:

- $As_2O_3 + 2H_2S = As_2S_3 \downarrow + 3H_2O$,
- $K_2SO_4 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 \downarrow + H_2SO_4$.

В газах, получаемых при переработке полиметаллических руд, возможно содержание Hg до 0,015 %. Необходимость удаления ртути обусловлена требованиями к качеству товарной серной кислоты. Очистку проводят после сухих электрофильтров, промывая газы раствором $HgCl_2$:

- $Hg + HgCl_2 = 2HgCl \downarrow$.

Осадок $HgCl$ окисляют хлором, получая оборотный хлорид ртути (II), часть которого поступает на извлечение металлической ртути.

Реакция окисления SO_2 до SO_3 экзотермическая. Количество выделяемого тепла зависит от концентрации компонентов газовой смеси. При оптимальной концентрации SO_2 7,0—7,5% выделяющегося тепла достаточно для того, чтобы подогревать газовый поток, непрерывно поступающий в контактный аппарат, до 700—720 К.

Катализатор полностью или частично заменяют каждые 3—5 лет.

Проконтактировавшая газовая смесь охлаждается в теплообменниках и холодильниках и поступает в абсорбционное отделение, где происходит поглощение SO_3 олеумом и концентрированной серной кислотой. После очистки от брызг серной кислоты газ выбрасывают в атмосферу.

Контактный способ обеспечивает утилизацию не более 95—98 % SO_2 , а отходящие газы чаще всего требуют санитарной очистки. Схемы с двойным контактированием и промежуточной абсорбцией SO_3 (ДК/ДА) обеспечивают степень окисления 99,5—99,7%, а содержание SO_2 в отходящих газах — 0,02—0,05%, что удовлетворяет санитарным нормам.

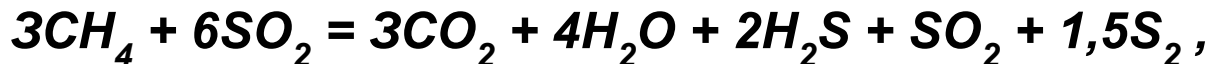
ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ ИЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Переработка газов с получением элементарной серы представляет интерес как с точки зрения производства продукции, имеющей широкий спектр использования, так и в плане экологической безопасности транспортировки.

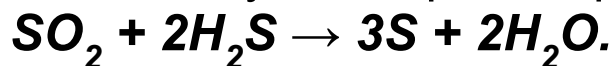
Сернистые газы можно восстанавливать до элементарной серы с помощью различных восстановителей (природный газ, оксид углерода (II), сероводород) и катализаторов на основе оксида алюминия.

Аппаратура и требования подготовки газа к процессу восстановления, например, метаном аналогичны используемым при контактном окислении в производстве серной кислоты.

Восстановление протекает при 1090— 1365 К согласно реакции:



в теплообменных насадочных башнях и реакторе с насадкой-катализатором. Затем газ пропускают через конденсатор. В результате извлекается около 40% всей серы. После конденсатора газы направляются в двухступенчатую печь, где в присутствии катализатора SO_2 взаимодействует с сероводородом:



Газ, выходящий из последнего конденсатора, сжигают при температуре 750 К и выбрасывают в атмосферу. Состав сбросного газа, %: **SO₂** — 0,7; **H₂** — 0,5; **H₂S** — 0,05; **CO** — 0,08; остальное — углекислый газ, азот, кислород, пары воды.

Товарная сера содержит не менее 99,5 % **S** при содержании примесей не более, %: 0,00004 **As₂O₃**; 0,05 **C**; 0,05 **H₂SO₄**; 0,006 **Cl**, 0,1 золы.

Известны варианты производства серы за счет создания восстановительной атмосферы в аптечке печи при использовании жидкого (некоторые фракции нефти) или твердого (угольная пыль) восстановителя. Отходящие газы охлаждают, очищают от пыли, после чего сера конденсируется, а далее газ перерабатывают по схемам каталитического превращения промежуточных продуктов восстановления (**CO****S**, **CS**, **H₂S**) в элементную серу.

Из металлургических газов извлекают до 35—90% **S**, однако отходящие газы не удовлетворяют санитарным нормам и требуют дальнейшего обезвреживания

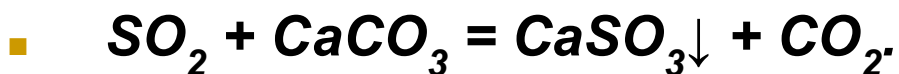
САНИТАРНАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

В условиях цинкового производства очистка слабоконцентрированных сернистых газов может осуществляться отработанным цинковым электролитом, содержащим сульфат марганца, в присутствии которого растворенный кислород энергично окисляет SO_2 до SO_3 , при этом достигается 80 % очистки газов от SO_2 .

В качестве абсорбента SO_2 из газов может быть использована водная суспензия оксида цинка. Образующийся сульфат цинка окисляется кислородом воздуха до сульфата, который может быть выведен из технологической схемы в товарный продукт. Газ, содержащий до 0,1 % SO_2 , может быть очищен до остаточной концентрации 0,01 %.

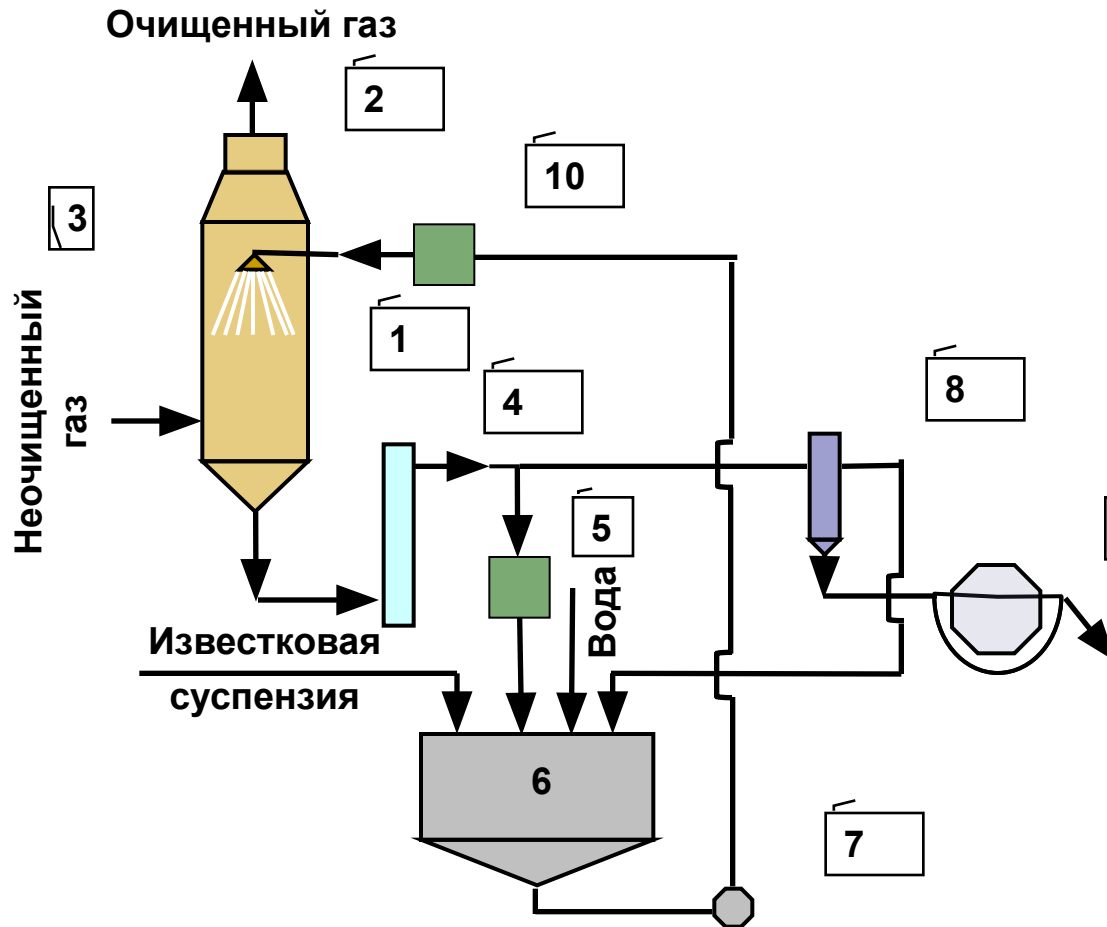
Известняковый метод очистки газов

Его преимуществами являются простота технологической схемы, доступность реагентов, невысокие капитальные затраты, возможность переработки газов без предварительного охлаждения и тонкой очистки от пыли. Газ, предварительно очищенный от крупной пыли, поступает в скруббер, где орошается суспензией известняка:



Осадок поступает в циркуляционный сборник или выводится из схемы и направляется в отвал. Маточные растворы возвращаются в сборник, куда поступает свежая известняковая суспензия. Очищенный от SO_2 газ выбрасывается из скруббера через каплеуловитель в атмосферу. Степень очистки газа достигает 85 %, и коэффициент пользования известняка около 50 %. При применении в качестве сорбента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ степень очистки возрастает до 90 %, однако это более дорогой реагент.

Схема очистки газов известковым методом

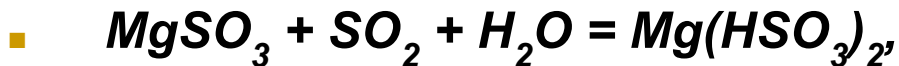


Магнезитовый метод очистки газов

В основе *магнезитового метода* лежит связывание оксида серы оксидом магния:



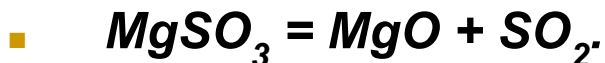
Сульфит магния, взаимодействуя с диоксидом серы, образует бисульфит:



и далее возможна реакция:



Сульфит магния выпадает в виде кристаллов, которые выводят из суспензии, их сушат, прокаливают при 1070-1170 К, регенерируя оксид магния:



Газ, содержащий 18-19 % SO_2 , направляют на получение серной кислоты или элементарной серы.

Магнезитовый метод позволяет очищать газы, имеющие температуру 370-420 К, и отличается пониженной агрессивностью рабочих растворов. По экономическим показателям применение оксида магния в циклическом методе имеет преимущества перед использованием других нейтрализаторов (ZnO , CaO , NH_4OH).

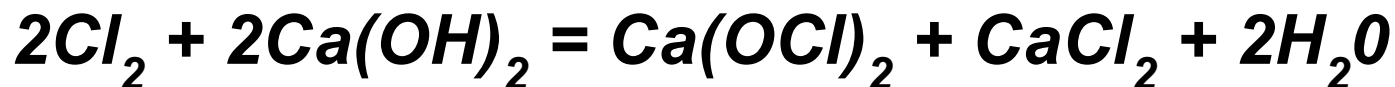
Очистка газов от хлористого водорода

Простейшим способом улавливания HCl является промывка газов водой с получением соляной кислоты. При высоком содержании HCl в газах возможно получение стандартной соляной кислоты (примерно 27% HCl).

Очистку газов с малой концентрацией HCl проводят в скрубберах суспензией извести. При наличии щелочных отходов целесообразно использовать их для орошения скрубберов.

Очистка газов от хлора

Хлор образуется при вскрытии сырья редких металлов в хлораторах, при электролизе хлоридных расплавов, осаждении кобальта из растворов. Наиболее распространенным способом очистки газов от хлора является промывка их в скрубберах с суспензиями гидроксида кальция или магния:



Полученные растворы $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и $\text{Mg}(\text{OCl})_2$ перед сбросом в отвал обрабатывают соляной кислотой или нагревают с катализатором (соли Никеля или меди).

В производстве кобальта санитарную очистку отходящих газов осуществляют растворами NaOH или Na_2CO_3 . Получаемые растворы гипохлорита натрия возвращают в технологический цикл.

Очистка газов от фтористого и кремнефтористого водорода

Эти соединения выделяются на криолитовых заводах и могут служить для производства плавиковой кислоты и фтористого натрия. При получении плавиковой кислоты используют противоток в каскаде из четырех — пяти скрубберов с охлаждаемыми сборными баками. Все элементы установок выполнены из кислотоупорных материалов. Более полной очистки достигают при промывке газов раствором соды. Получаемые растворы можно использовать в производстве криолита.

Аналогичные системы используют и при улавливании кремнефтористоводородной кислоты.

Очистка газов от сероводорода и оксида азота

Очистка газов от сероводорода Обычно количество этих газов и концентрация H_2S в них невелики. Для санитарной очистки газ промывают в скрубберах содовым раствором ($25\text{—}30 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$).

Очистка газов от оксидов азота. Наиболее простым способ очистки газов от NO_x является их промывка в скрубберах водными растворами щелочей.

Известно термическое разложение оксидов азота с выделением N_2 и O_2 , например, в плазматроне в присутствии восстановителей при температурах около 1210 К.

Наиболее перспективным представляется селективное восстановление оксидов азота аммиаком при $520\text{—}570 \text{ К}$ в присутствии ванадиевого катализатора (V_2O_5). Достигаемая степень очистки составляет 85-90%.

Утилизация шлаков черной металлургии

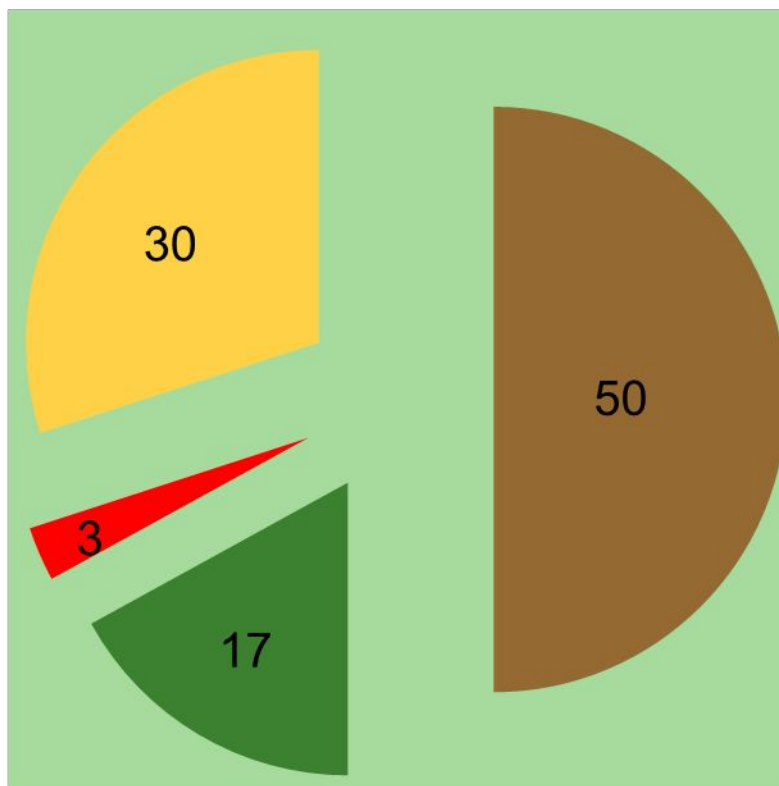
- В числе отходов черной металлургии первое место по объему и значению для строительной индустрии принадлежит доменным шлакам, получаемым в качестве неизбежного побочного продукта при выплавке чугуна из железных руд.
- Выход доменных шлаков очень велик и составляет от 0,4 до 0,65т на 1т чугуна. Неравномерный выход шлака – результат различного содержания серы в используемом коксе: чем больше серы, тем требуется большее количество окиси кальция для перевода серы кокса в шлак.
- Состав доменных шлаков сложен. В них встречается до 30 различных химических элементов, главным образом в виде окислов. Основными из них являются SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO . В меньших количествах обычно присутствуют FeO , MnO , S , TiO_2 , V_2O_5 и др.

Производство гранулированного шлака и шлакового щебня



Форма шлаковых изделий

Доменный шлак



■ Гранулированный шлак

■ Щебень

■ Пемза

■ Другие отрасли

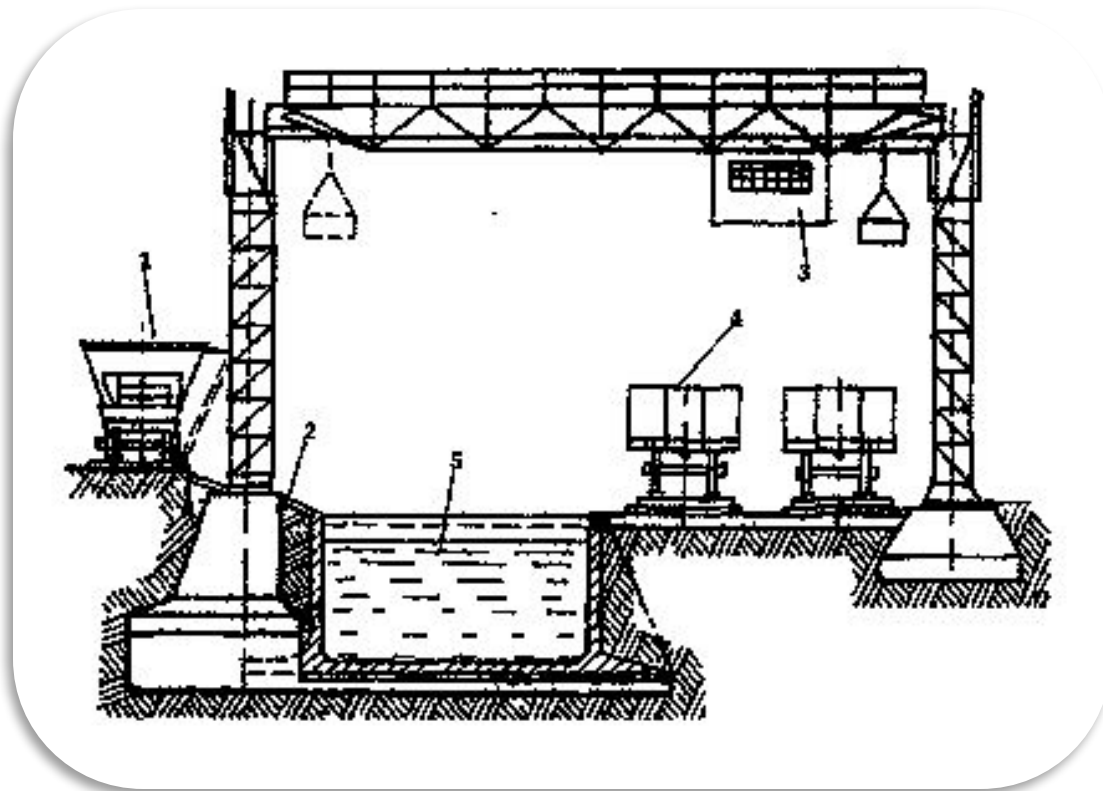
Химический состав шлаков

Компоненты шлака	Доменный шлак, масс %	Сталеплавильный шлак, масс %
SiO_2	28,4-37,6	12,9-37,6
CaO	32,7-40,3	22,7-33,8
MgO	7,0-13,2	10,7-18,6
Al_2O_3	12,8-15,6	4,1-11,0
MnO	0,47-0,61	1,5-9,0
Fe_2O_3	0,5-0,86	5,0-11,5
FeO	0,55-1,08	8,0-10,0
Fe	0,49-2,53	9,7-18,5
TiO_2	1,21-10,0	0,7-3,8

Производство гранулированного шлака

- Используют три вида грануляции:
- Мокрый
 - Бассейновый способ
 - Желобный способ
- Полусухой
 - Гидрожолобный способ
 - Барабанный способ
- Сухой

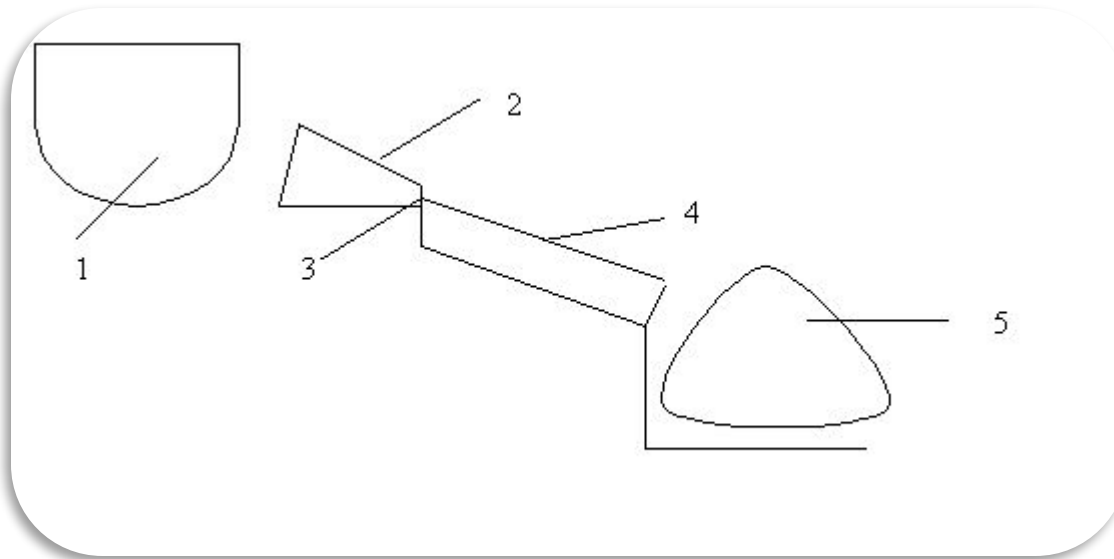
Грануляция шлака в бассейнах



- 1-шлаковозный ковш;
- 2-откос;
- 3-грейферный кран;
- 4-железнодорожный вагон;
- 5-бассейн

Схема бассейновой установки для грануляции шлака

Грануляция шлака в желобе



1-ковш;

2- приемная ванна;

3- гидронасадка;

4- желоб;

5- гранулированный
шлак

Схема желобного способа производства гранулированного шлака

Мокрый способ

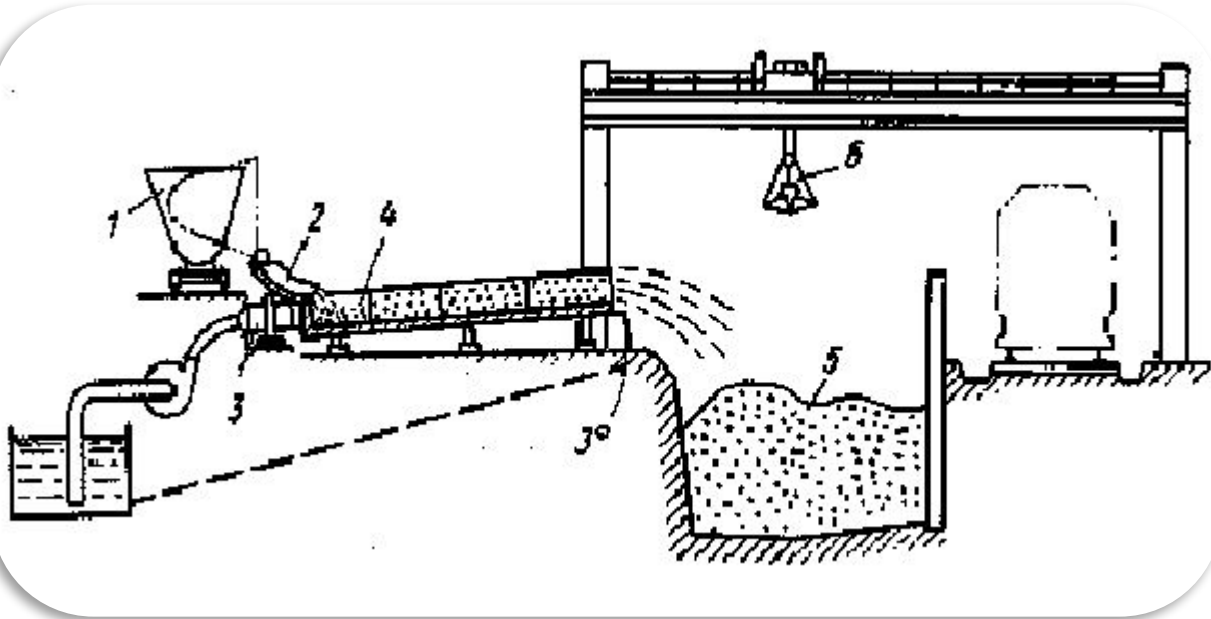
Достоинства:

- Минимальные затраты на производство
- Простота оборудования

Недостатки:

- Большой расход воды $3 \text{ м}^3/\text{т}$ шлака
- Значительное содержание влаги в шлаке 25-30 %
- В зависимости от состава шлака и условий работы грануляционных установок удельные выбросы сероводорода колеблется в пределах от 0,2 до 2,0 кг/т шлака, что превышает допустимые нормы.

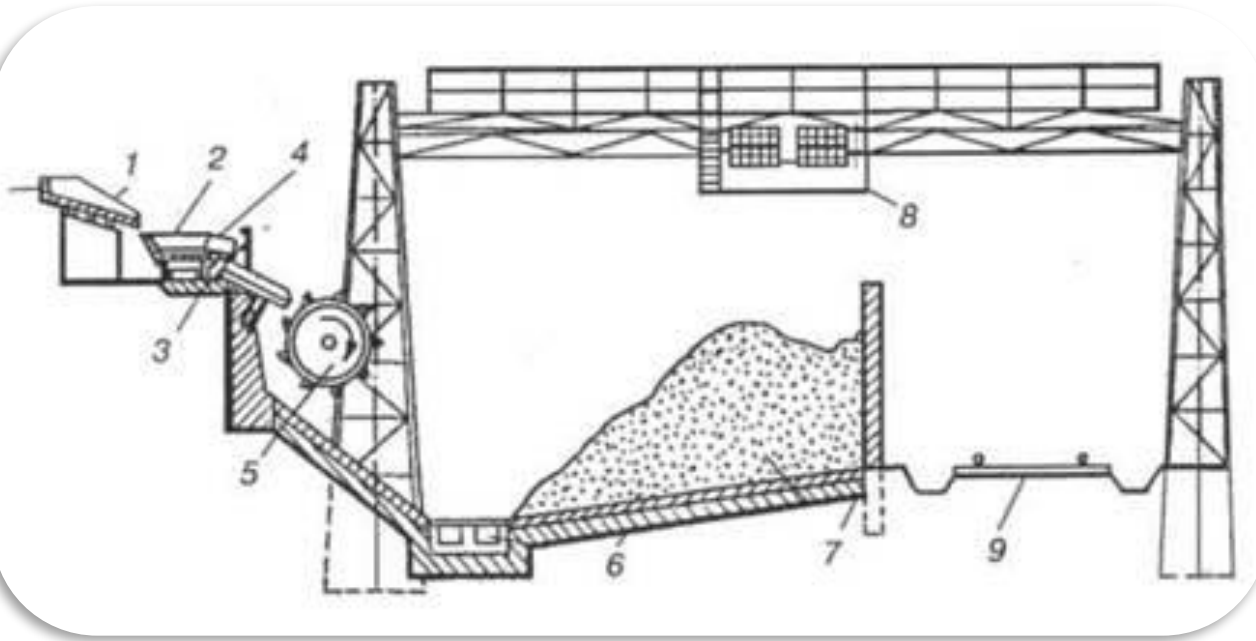
Гидрожелобной способ грануляции



- 1-ковш;
- 2- приемная ванна;
- 3- гидронасадка;
- 4- желоб;
- 5- гранулированный
шлак
- 6- кран

Схема гидрожелобной грануляции доменного шлака

Барабанный способ грануляции



- 1-направляющий желоб;
- 2- приемная ванна;
- 3- гидронасадка;
- 5- барабан;
- 6 – канава;
- 7 – склад шлака;
- 8 – кран;
- 9 – защитная стена;

Схема установки для грануляции доменного шлака барабанным способом

Полусухой способ

Достоинства:

- Расход воды меньше (до 2 м³/т гранулята)
- Влажность продукта ниже (7 – 15%)

Недостатки:

- Загрязнение окружающей среды
 - Пониженное качество продукции (образуется большое количество шлаковых волокон)
 - Потери физического тепла
-

Контактный способ

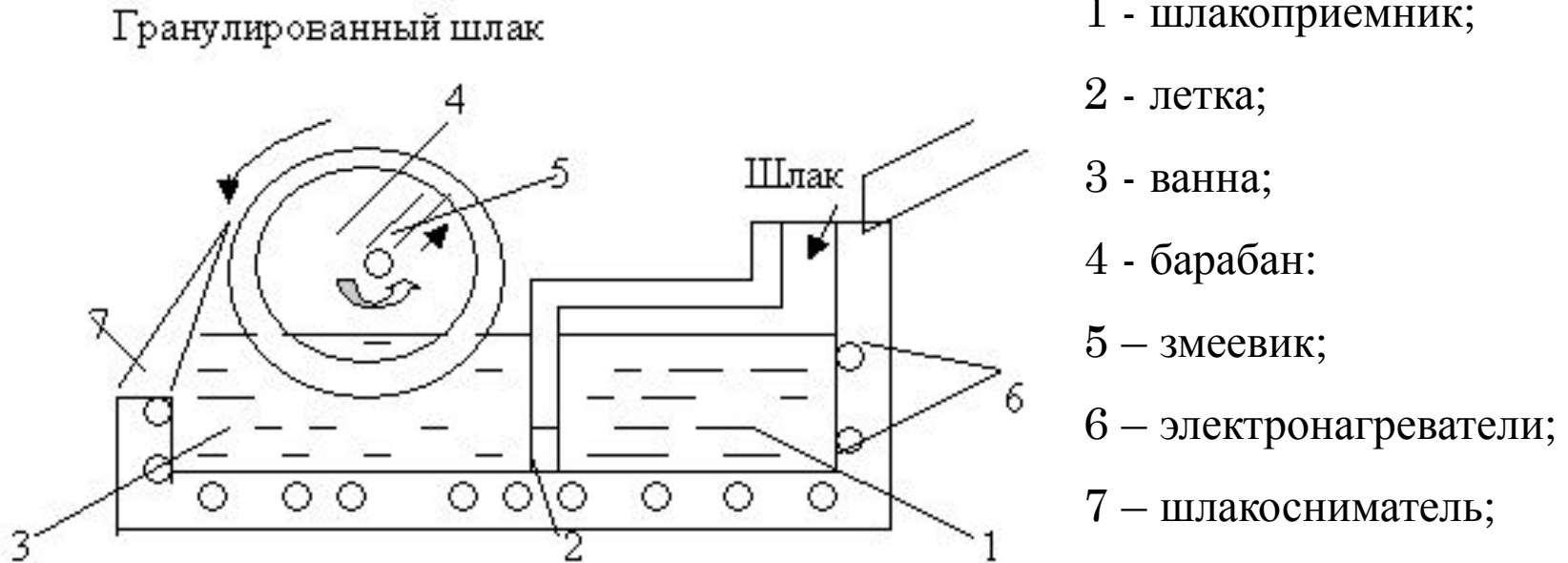
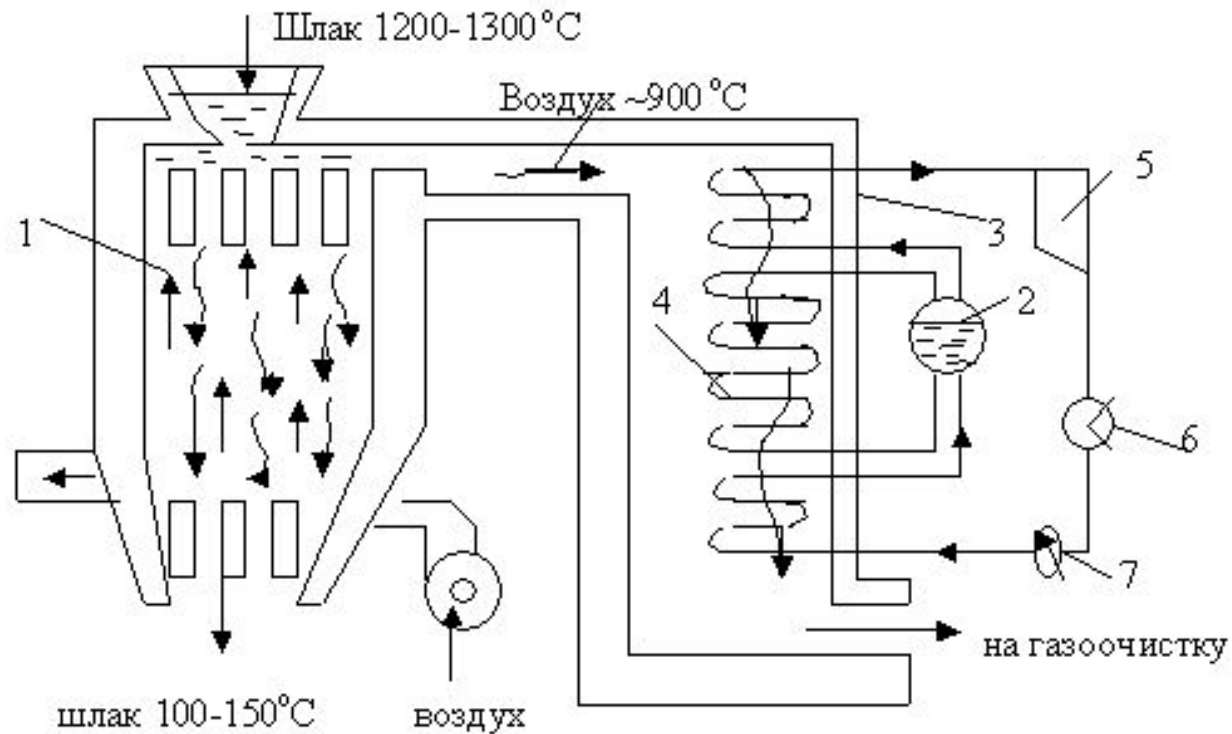


Схема установки для грануляции шлака контактным способом

Воздушная грануляция шлака



1 – камера шлакогранулятора; 2 – барабан-сепаратор котла-утилизатора; 3 – пароперегреватель; 4 – водяной экономайзер; 5 – теплосиловая установка; 6 – конденсатор; 7 – насос

Сухой способ

Достоинства:

- Возможность утилизировать тепло шлака
- Практически отсутствие потерь воды
- Шлаки хорошего качества
- Выбросы сернистых газов уменьшаются

Недостатки:

- Более сложная конструкция
 - Низкая производительность в связи с ограниченной поверхностью теплообмена по шлаку
-

Применение гранулированного шлака

- Шлакопортландцемента и других видов шлаковых цементов
- Применяется в промышленности (для теплоизоляции трубопроводов, производство абразивных материалов)
- Дорожном строительстве (в качестве заполнителя для бетона и пенобетона)
- В жилищном строительстве (производство армированных и неармированных изделий и конструкций)

Производство щебня



Щебень получают медленным охлаждением шлака. Его производят из жидких шлаков (литой щебень), остывших ковшевых остатков или из отвальных шлаков.

Применение шлакового щебня

Шлаковый щебень применяется главным образом в производстве строительных материалов:

- заполнители в цементах, бетонах;
 - шлакоблоки;
 - пенобетон;
 - тротуарная плитка и в дорожном строительстве.
-

Основные виды отходов и побочных продуктов химических производств (обзор)



- При переработке **фосфор-содержащего сырья** на стадии сернокислотного разложения фосфатов в качестве отхода производства образуется фосфогипс – один из самых многотоннажных отходов химической промышленности. На 1 т получаемой фосфорной кислоты образуется от 4,5 до 8,4 т влажного фосфогипса.
- Наиболее токсичными компонентами отходящих газов при переработке природных фосфатов являются соединения фтора (HF и SiF_4).
- При получении концентратов фосфорного сырья образуется значительное количество хвостов обогащения (1,7- 2 т на 1 т готовой продукции). Утилизация этих отходов является частью проблемы комплексного использования минерального сырья.

Производство желтого фтора

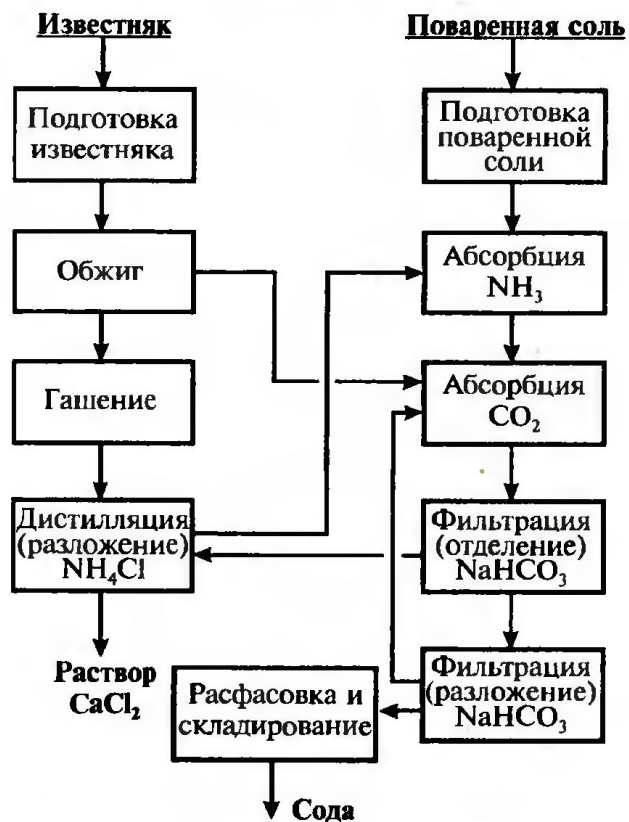


- В производстве **желтого фтора** на 1т товарной продукции образуется около 11т огненно-жидких шлаков, состоящих в основном из окислов Si, Al, Ca и Mg. Шлаки служат хорошим сырьем для производства различных строительных материалов, гранулированного шлака, литого шлакового щебня, железа. Кроме того, отходами производства являются газ, содержащий 75-80% CO, феррофосфор, пыль электрофильтров и шлам, получаемый при отстаивании жидкого фосфора в отстойниках.

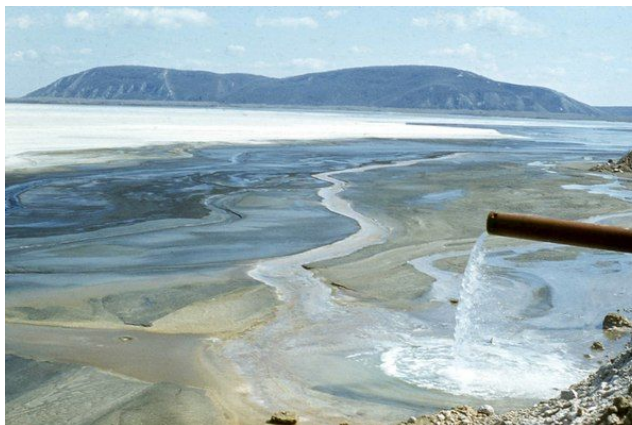
Переработка калийных руд

- При извлечении хлорида калия из сильвинита направляется в отвал около 80% извлекаемой из недр руды в виде галитовых отходов, глинисто-солевых шламов и рассолов. При получении 1т KCl в отвал поступает 2,5-3т галитовых отходов (влажностью до 10-12%) и 0,3т шламосолевой пульпы с отношением Ж:Т в пределах 1,7-2,5. В настоящее время вблизи калийных предприятий скопились сотни миллионов тонн солевых отвалов, которые занимают более 1000 га полезных земель. Примерно такую же площадь занимают и шламонакопители глинисто-солевого шлама. Рассматривается вопрос о надежном захоронении твердых отходов калийного производства в выработанные пространства шахт и сброса рассолов через скважины в глубокие поглощающие горизонты.

Производство кальцинированной соды



- На 1т Na_2CO_3 с дистиллерной жидкостью выбрасывается в шламонакопители ("белые моря") до 1т CaCl_2 и 0,5т NaCl .



Принципиальная схема производства кальцинированной соды по аммиачному методу

Переработка серного колчедана

- В производстве серной кислоты из серного колчедана после извлечения основной массы серы остается твердый рассыпчатый порошок – **пиритный огарок**. На 1т H_2SO_4 образуется около 0,7 т огарка. Огарок содержит до 60% железа, до 5% меди, сульфат кальция, небольшие количества серебра, золота и некоторых других ценных компонентов.

Получение пигментной двуокиси титана

- При получении **пигментной двуокиси титана** отходом переработки ильменитового концентрата являются гидролизная серная кислота и железный купорос. На каждую тонну готовой продукции образуется около 8,6 т 22-24%-ной H_2SO_4 , содержащей примеси сульфата железа, двуокиси титана и др. На стадии кристаллизации раствора образуется около 2,3 т/т семиводного сульфата железа с примесями солей алюминия, двуокиси титана и др.
- Гидролизная кислота может быть использована в производстве удобрений вместо технической кислоты, сульфат железа – для получения красного или желтого железистоокисного пигмента вместо технического железного купороса.

Производство каустической соды

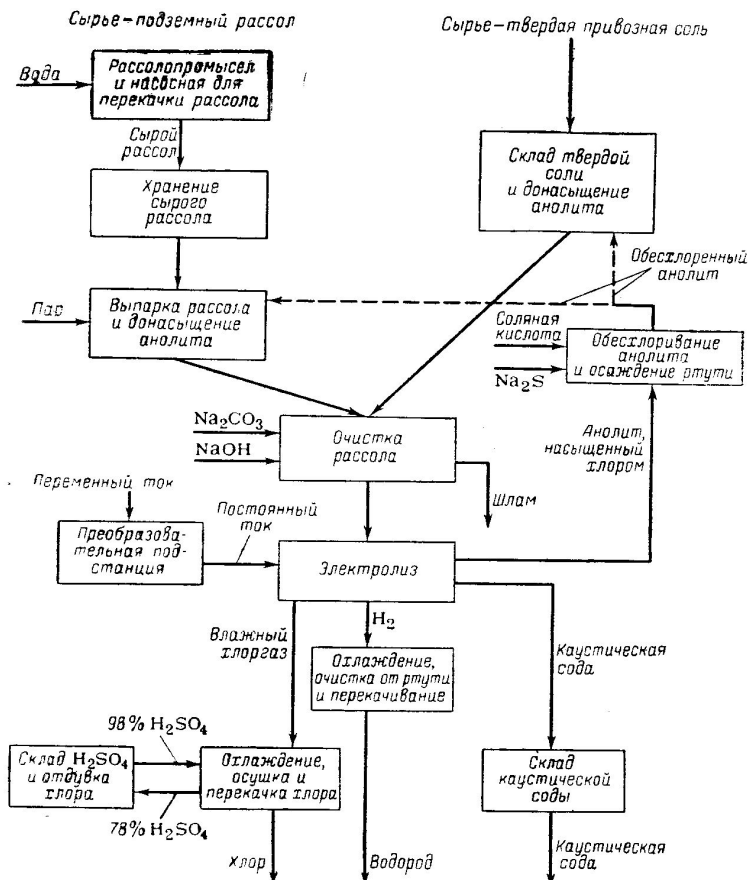
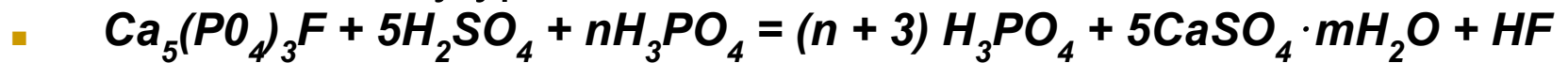


Рис. 4.5. Принципиальная схема производства хлора, каустической соды и водорода электролизом с ртутным катодом.

- Мировое производство **NaOH** – около 30 млн.т в год, из которых примерно половины приходится на ртутный метод производства (электролиз растворов **NaCl** с ртутным катодом). При этом выбросы ртути в атмосферу и сточные воды составляют примерно 30-100 г/т. Основное количество ртути теряется с растворами.

Производство экстракционной фосфорной кислоты

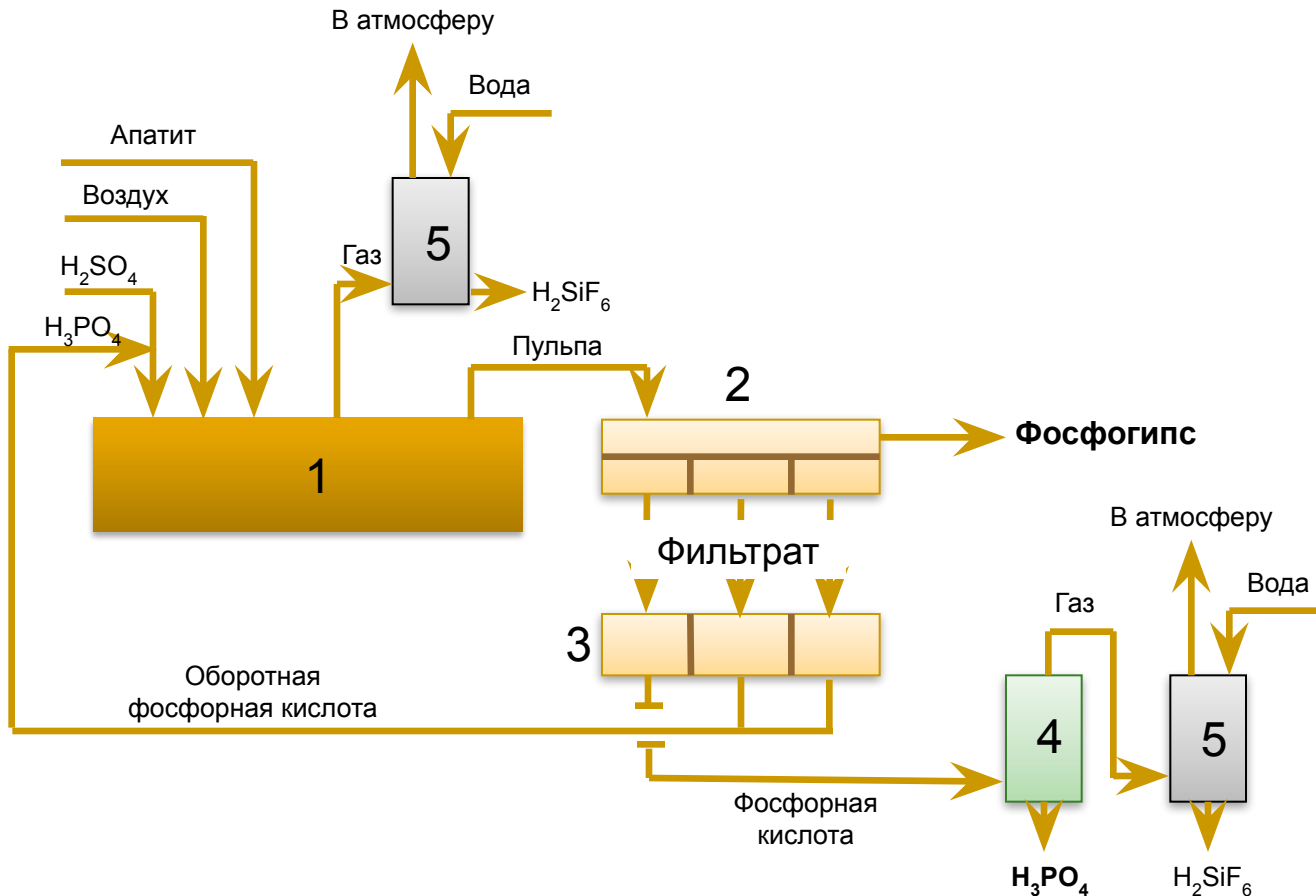
В производстве экстракционной фосфорной кислоты природные фосфаты разлагаются смесью серной и фосфорной кислот по общему уравнению



В зависимости от температуры процесса разложения и содержания в жидкой фазе реакционной пульпы H_3PO_4 и примесей может осаждаться ангидрид ($m=0$), полугидрат ($m=0,5$) или дигидрат ($m=2$) сульфата кальция. В соответствии с этим различают ангидритный, полугидратный и дигидратный процессы.

Классический дигидратный процесс, в котором фосфаты обрабатываются серной кислотой с образованием фосфорной кислоты, содержащей 30—32% P_2O_5 , и сульфата кальция—дигидрата в качестве побочного продукта, является основным для производства фосфорной кислоты.

Функциональная схема производства экстракционной фосфорной кислоты



1. реактор разложения апатита; 2. вакуум-фильтр; 3. сборник фильтратов; 4. колонна выпарки фосфорной кислоты; 5. система очистки газов.

- Основные стадии производства экстракционной фосфорной кислоты:
 1. разложение фосфата серной кислотой в фосфорнокислой среде (смесь оборотной фосфорной кислоты и промывного раствора) с промежуточным охлаждением реакционной смеси (пульпы);
 2. отделение фосфорной кислоты от осадка сульфата кальция на вакуум-фильтре с противоточной промывкой сульфата кальция водой (часть отфильтрованной фосфорной кислоты является продукцией, часть ее возвращается на разложение фосфата вместе с промывным раствором).

Можно отметить три основных недостатка дигидратного процесса:

- получение продукта с низкой концентрацией H_3PO_4 и сравнительно высокие затраты, связанные с концентрированием посредством выпаривания;
- неудовлетворительный выход P_2O_5 ;
- трудность удаления больших количеств гипса как побочного продукта.

Проблема производства высококонцентрированной фосфорной кислоты решается с помощью полугидратных процессов. Получаемая при этом кислота содержит 40—50% P_2O_5 .

Основными отходами фосфорнокислотных производств являются:

- сульфат кальция (фосфогипс или фосфополугидрат);
- фтористые соединения в хвостовых газах;
- фосфорсодержащая вода.

Утилизация фосфогипса (ФГ)

ФГ содержит 85-95% основного вещества (дигидрат или полугидрат сульфата кальция), 1-2% пятиоксида фосфора (около 50% в водорастворимой форме), 0,1-0,3% фтора, небольшое количество стронция. Он представляет собой тонкодисперсный порошок, частично окомкованный, содержащий до 40 масс.% (дигидратный процесс) и до 25 масс.% общей влаги (полугидратный процесс). По этой причине перед транспортировкой ФГ необходимо сушить и гранулировать. Высушенный при 200°C ФГ при хранении вновь поглощает влагу. Полностью удалить кристаллизационную воду можно при температуре выше 800°C. Обработанный в таких условиях ФГ уже не поглощает влаги из воздуха. До 50% содержащегося в ФГ фтора удаляется при 170-180°C. Полностью фтор не удаляется даже при 1400°C.

Количество образующегося сухого гипса (в тоннах на 1т P_2O_5 в фосфорной кислоте) из различного фосфатного сырья

Дигидратный процесс

- | | | |
|---|------|------|
| ■ Апатитовый концентрат | 4,23 | |
| ■ Флотационный концентрат фосфорита Каратау | | 5,72 |
| ■ Кингисеппский флотационный концентрат | | 5,65 |
| ■ Чилисайский флотационный концентрат | | 6,0 |

Полугидратный процесс

- | | | |
|-------------------------|------|--|
| ■ Апатитовый концентрат | 3,70 | |
|-------------------------|------|--|

Основные направления использования фосфогипса

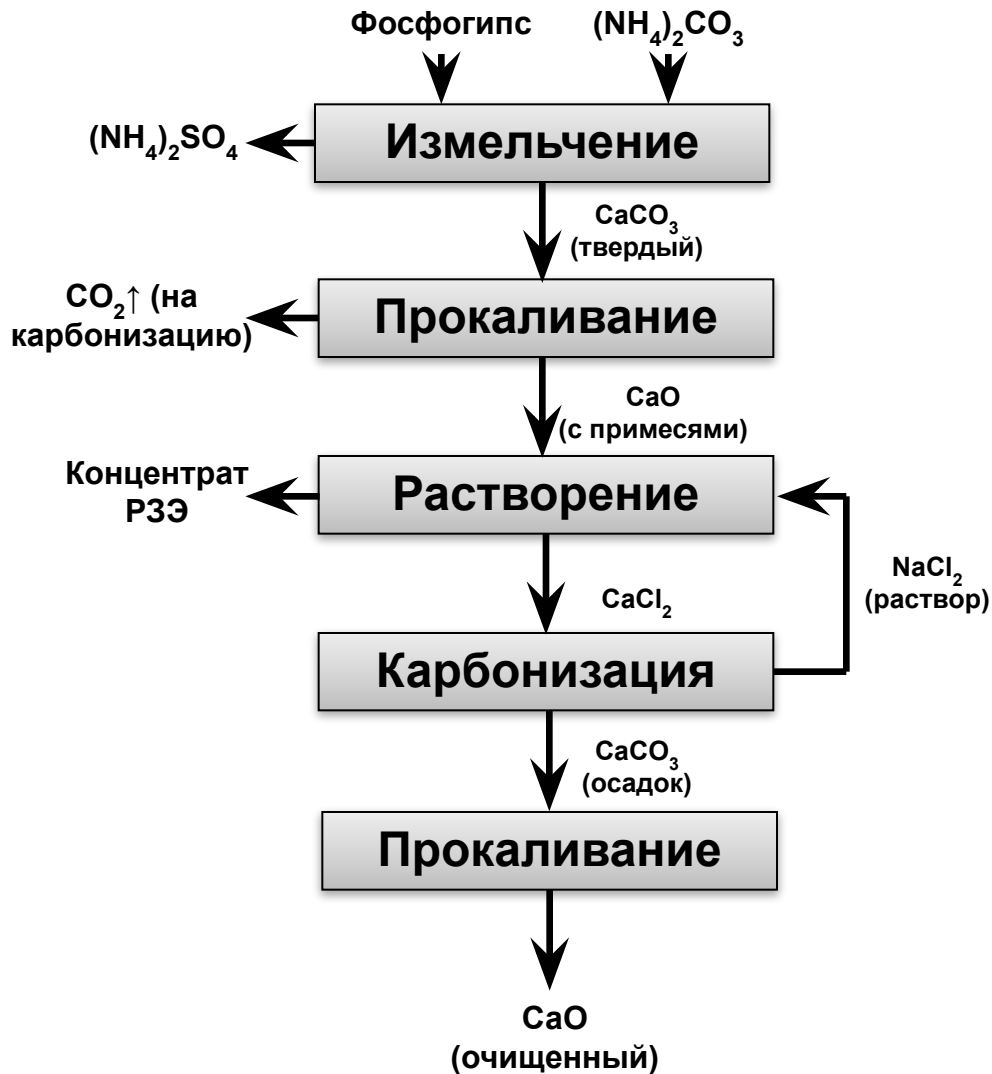
- химическая мелиорация солонцовых почв;
- использование в качестве регулятора сроков схватывания цемента и в качестве минерализатора при обжиге клинкерной шихты;
- производство строительного гипса и высокопрочного гипсового вяжущего;
- производство серной кислоты, извести или цементного клинкера.

Сравнительный экономический эффект применения различных способов утилизации фосфогипса

Вид переработки	Экономический эффект, отн. ед.
Складирование в отвал	-1
Использование в сельском хозяйстве	+(2,3-4,0)
Производство:	
гипсовых вяжущих материалов	+1,75
портландцемента	+1,12
серной кислоты и цемента	-4,3
серной кислоты и извести	-3,3
сульфата аммония	-110

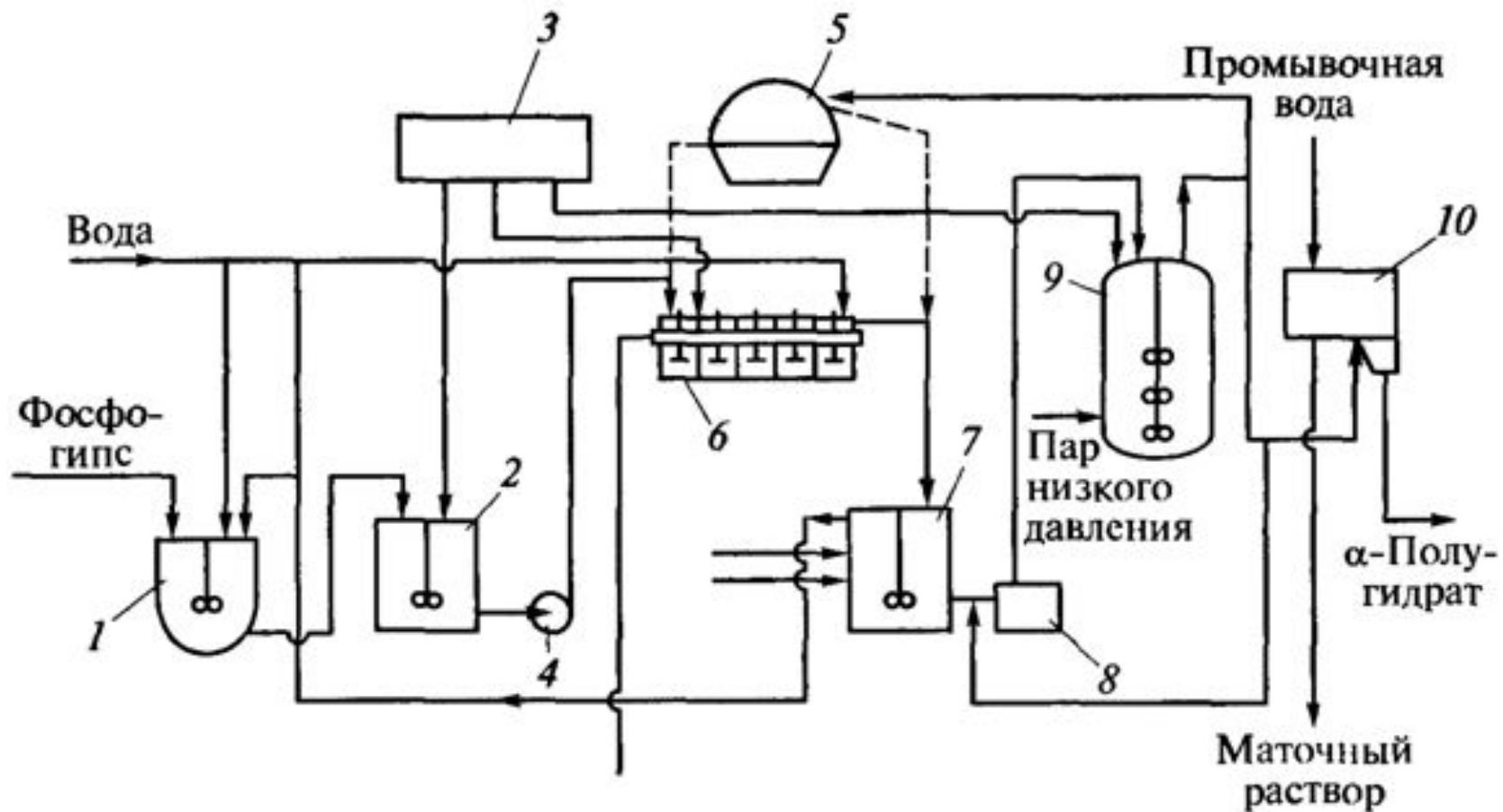
Примечание. Знаком «+» отмечены способы, дающие положительный экономический эффект, знаком «-» — затратные способы переработки. За величину «-1» принята стоимость складирования фосфогипса.

Схема комплексной переработки фосфогипса



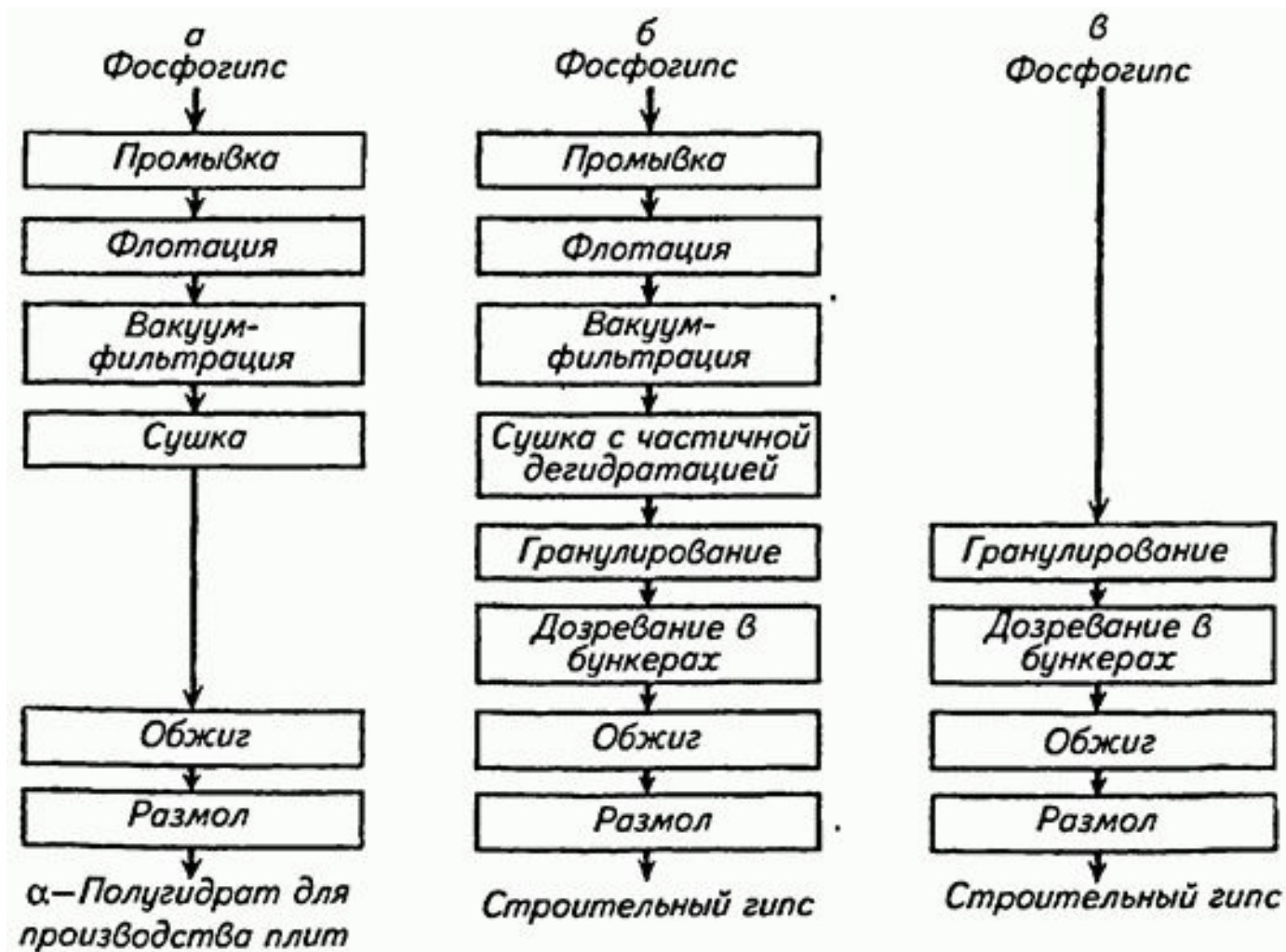
Метод основан на том, что технический CaO , получаемый из осадка CaCO_3 , растворяется в некоторых аммонийных солях, а редкоземельные металлы остаются в осадке. Разработанная схема позволяет получить очищенный оксид кальция и концентрат РЗЭ, содержащий 5,6 % La_2O_3 с выходом 99,5 %.

Схема получения α -полуhydrата кальция из фосфогипса



1. репульпатор фосфогипса; 2, 8. промежуточные емкости; 3. сборник флотореагентов; 4. насос; 5, 10 фильтры; 6. флотационная установка; 7. сгуститель; 9. автоклав.

Способы утилизации ФГ



Процессы получения из фосфогипса α -полугидрата разработаны французскими фирмами. Процесс состоит из двух стадий — очистки фосфогипса и сухого метода дегидратации. Очистку фосфогипса ведут в циклонах или путем флотации. Для дегидратации используют два приема:

- влажный фосфогипс поступает в печь, где непосредственно контактирует с горячими обжиговыми газами. Далее фосфогипс дегидратируется в (α -полугидрат в печи в псевдоожиженном слое);
- дегидратацию осуществляют в специальном одноступенчатом аппарате при непосредственном сжигании обжиговых газов с фосфогипсом.

Утилизация фтора

- Наиболее токсичными компонентами, загрязняющими окружающую среду, являются содержащиеся в фосфатном сырье фтористые соединения. В природных фосфатах фтор входит в состав труднорастворимых соединений, но при переработке фосфатов переходит в легкорастворимые формы. Фтористые соединения оказывают токсичное воздействие на растительный и животный мир и на биосферу, однако они служат сырьем для ряда ценных продуктов, используемых в цветной металлургии, стекольной промышленности, промышленности органического синтеза. Поэтому фтор извлекают не только в санитарногигиенических целях, но и для последующего использования.

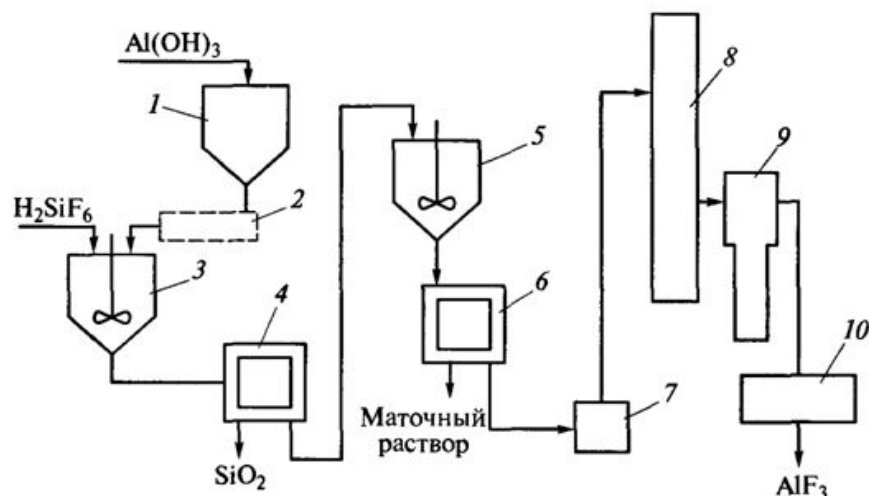
Содержание фтора (в кг в расчете на 1 т P_2O_5) в экстракционной фосфорной кислоте и отходах зависит от способа производства и представлено ниже:

процесс	Дигидратный процесс	Полоугидратный
■ Упаренная ЭФК	7,5	12,2
■ Фосфогипс	15,5	17,7
■ Газовая фаза (суммарно по всем стадиям)	59.0	52.9

- В дигидратном процессе в газовую фазу в виде SiF_4 и HF выделяется 50—60% фтора от его содержания в исходном сырье. Часть фтора остается в растворе фосфорной кислоты (в виде H_2SiF_6) и в фосфогипсе (неразложенный фторапатит и нерастворимые кремнефториды).
- В процессе выпаривания экстракционной фосфорной кислоты в газовую фазу выделяется смесь $\text{SiF}_4 + \text{HF}$. Фтористый водород образуется при выпаривании кислоты вследствие разложения иона SiF_4^{2-} . При упаривании экстракционной фосфорной кислоты до 50-54% P_2O_5 соотношение SiF_4 и HF в газовой фазе равно 1:2. При их поглощении водой образуется 10—15%-ный раствор H_2SiF_6 , не содержащий взвеси SiO_2 .
- Массовое соотношение фтора, выделившегося на стадиях экстракции и упаривания в дигидратном процессе, равно 1 : 10.

- В полугидратном процессе уже на стадии экстракции происходит интенсивное разложение кремнефторидов с выделением в газовую фазу SiF_4 . Соотношение фтора, выделившегося на стадиях экстракции и упаривания в полугидратном процессе, — 1:4. Это приводит к необходимости устанавливать мощные системы газоочистки для поглощения соединений фтора на обеих стадиях с получением продукционной H_2SiF_6 в двух точках технологической схемы. Для поглощения газообразных соединений фтора устанавливают абсорберы.
- Разбавленные растворы H_2SiF_6 , получаемые при абсорбции газов низкой концентрации, используют для промывки фильтрующей ткани или возвращают на разложение фосфата в экстракторы. Концентрированные растворы (10—15%) H_2SiF_6 идут на производство кремнефторидов или фторидов.
- Как уже отмечалось, система газоочистки в полугидратном процессе более сложная, чем в дигидратном. К тому же качество фтора, выделяемого в полугидратном процессе, значительно ниже, чем в дигидратном, что обусловлено большими потерями фтора с упаренной фосфорной кислотой и увеличением его потерь с вентиляционными выбросами.

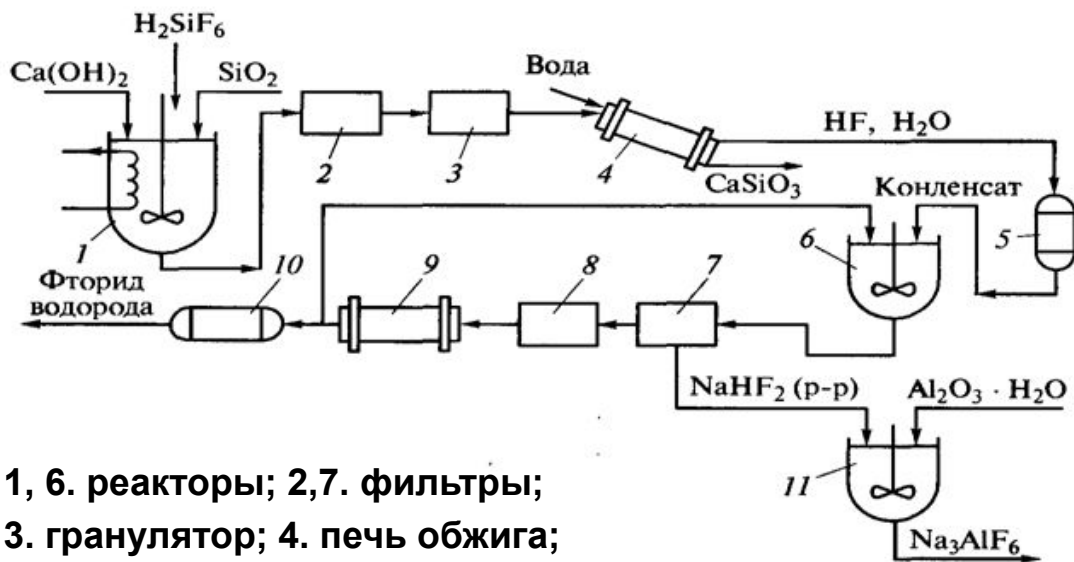
Получение фторида алюминия



1. бункер; 2. дозатор; 3. реактор; 4, 6. центрифуги; 5. кристаллизатор; 7. сушилки; 8. печь предварительной прокалики; 9. печь КС для окончательной сушки; 10. охладитель.

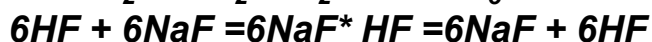
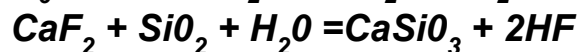
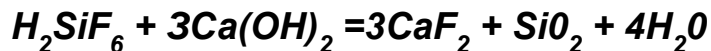
Раствор H_2SiF_6 концентрацией 25% подогревают до температуры $65 - 75^\circ\text{C}$ и подают в реактор 3, куда дополнительно вводят гидроксид алюминия. Реакцию ведут при температуре 100°C в течение 10—15 мин. Образующийся кремнегель отделяют фильтрованием от раствора фторида алюминия. Осадок SiO_2 отделяют на центрифуге 4, а маточный раствор подают на кристаллизацию в аппарат 5. Процесс проводят при температуре $100-102^\circ\text{C}$ в течение 4—5 ч. Затем осадок отделяют от маточного раствора и прокалывают. Сушку и дегидратацию ведут в кипящем слое в две стадии: вначале при температуре $135-400^\circ\text{C}$ в печи 8, чтобы избежать гидролиза AlF_3 , а затем при $570-600^\circ\text{C}$ в печи КС 9. Получаемый в результате безводный фторид алюминия используют как товарный продукт. Все газовые потоки собирают и обрабатывают известковым молоком.

Схема получения фторида водорода и криолита



- 1, 6. реакторы; 2,7. фильтры;
 3. гранулятор; 4. печь обжига;
 5,10. конденсаторы; 8. сушилка;
 9. печь отгонки; 11. реактор
 получения криолита.

Процесс нейтрализации H_2SiF_6 идет согласно уравнениям:



Бифторид натрия, содержащийся в растворе, утилизируют путем превращения его в криолит.

Нейтрализацию H_2SiF_6 проводят в реакторе 1 до pH 9 — 9,5. Одновременно в реактор добавляют диоксид кремния в количестве 2 моля на 1 моль H_2SiF_6 . Далее смесь гранулируют и обжигают в печи 4 при температуре 1000—1050°C. Пары HF в смеси с H_2O конденсируются, образуя разбавленный раствор HF, который направляют в реактор с мешалкой 6. Суспензию бифторида натрия отделяют на фильтре 7 и направляют в реактор 11 для получения криолита. Выделившийся HF конденсируются, а фторид натрия направляют на рециркуляцию. Общая степень использования фтора составляет около 80%.

Производство хлорида калия

- Хлорид калия – основное калийное удобрение, получаемое чаще всего при переработке сильвинитовых (смесь сильвина **KCl** и галита **$NaCl$**) руд.
- Крупнейшие в мире месторождения калийных солей находятся на Урале (Верхнекамское) и в Белоруссии (Старобинское). Запасы первого оцениваются в 24 млрд.т **K_2O** и относятся к разряду калийно-магниевых солей (сильвинит и карналлит **$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$**) хлоридного типа. В Старобинском месторождении преобладают сильвинитовые породы (запасы ~3,5-4,5 млрд.т).

Добыча сильвинитовой руды осуществляется шахтным способом, а ее переработка в хлорид калия – галургическим и флотационным способом.

Средний состав сильвинитовых руд (%):

- ***KCl*** 24-33;
- ***NaCl*** 61-71;
- ***MgCl₂*** 0,2-0,3;
- ***CaSO₄*** 1,3-1,7.

Содержание нерастворимого осадка (глина, сульфат и карбонат кальция) – до 10 и более процентов.

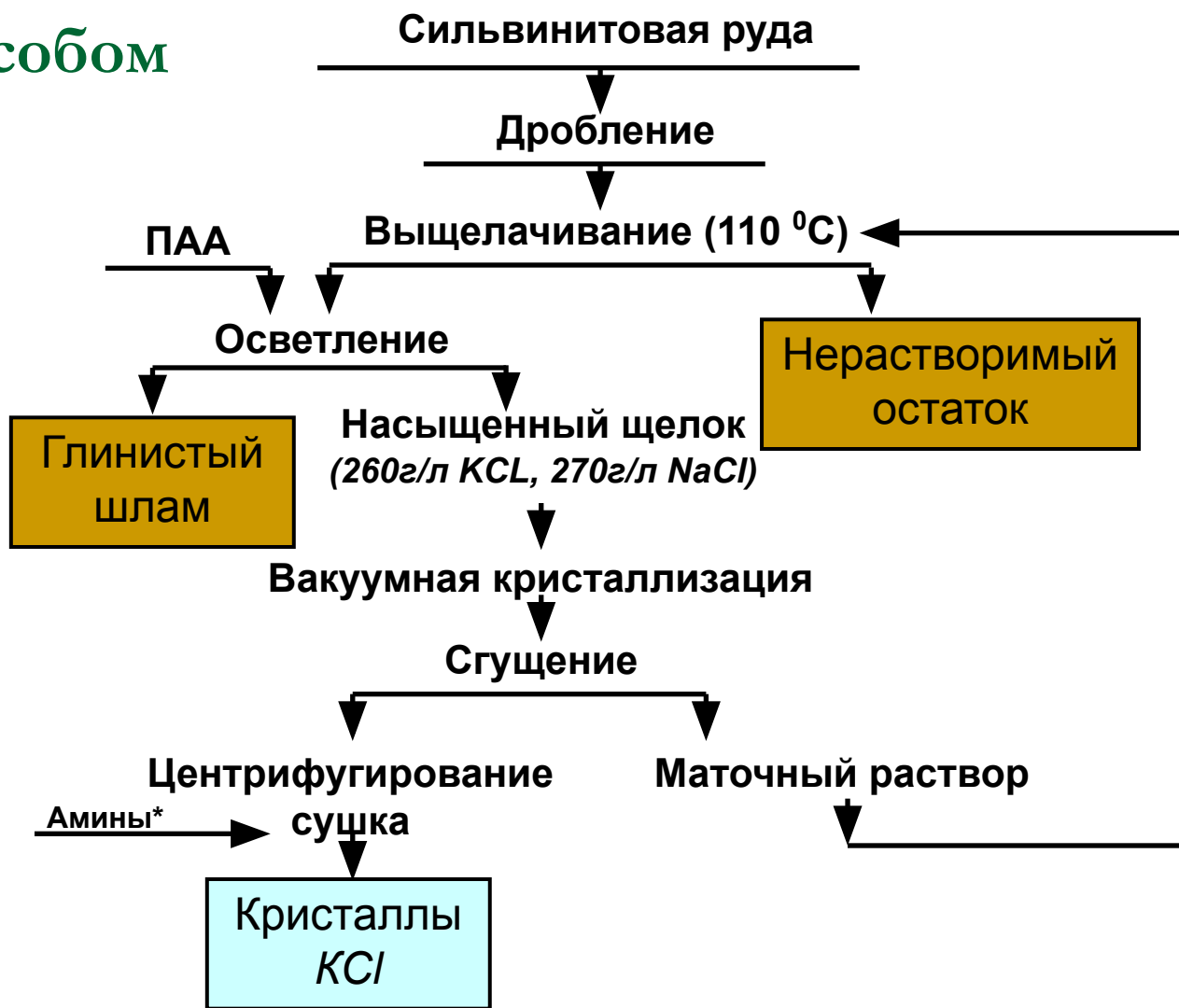
Галургический способ

Основан на различной растворимости хлоридов калия и натрия в воде в зависимости от температуры.

Температура, °C	Состав кека	Количество соли на 100 г воды (г)	
		<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>
25	<i>KCl</i>	-	26,96
	<i>NaCl</i>	35,63	-
	<i>KCl</i> + <i>NaCl</i>	29,38	16,28
50	<i>KCl</i>	-	43,12
	<i>NaCl</i>	36,50	-
	<i>KCl</i> + <i>NaCl</i>	29,09	22,03
75	<i>KCl</i>	-	49,70
	<i>NaCl</i>	37,75	-
	<i>KCl</i> + <i>NaCl</i>	27,87	29,06
100	<i>KCl</i>	-	56,20
	<i>NaCl</i>	39,40	-
	<i>KCl</i> + <i>NaCl</i>	27,39	39,16

С увеличением температуры от 25 до 100°C растворимость *NaCl* практически не изменяется, в то время как растворимость *KCl* значительно возрастает. В растворах, насыщенных обеими солями, с повышением температуры до 90-100°C содержание *KCl* возрастает примерно в 2 раза, а содержание *NaCl* даже несколько уменьшается. При охлаждении (кристаллизации) такого горячего раствора будет кристаллизоваться только *KCl*, а *NaCl* останется в растворе.

Схема получения хлорида калия гальургическим способом



*Для предотвращения слеживаемости продукта в пульпу хлористого калия вводят амины.

Расходные коэффициенты на 1т 95%-ного галургического **KCl**:

- сальвинитовая руда
(22%-ная по **KCl**) 5т
- пар 0,75 т
- условное топливо 15 кг
- электроэнергия 25 кВт · ч
- вода 9 м³
- амины 180 кг
- полиакриламид 12 г.

На 1т 95%-ного **KCl** образуется 2,5-3 т отвалов.
Выход **KCl** составляет примерно 84-86%.

Флотационный способ

Сущность его состоит в разделении KCl и $NaCl$, содержащихся в руде, с выделением глинистого шлама.

Технологические схемы флотации сильвинитовых руд отличаются методом обработки глинистых шламов: обогащение с предварительной флотацией глинистых шламов и обогащение с депрессией глинистых шламов, а также степенью их измельчения.

Флотационное обогащение сильвинитовых руд включает следующие основные операции:

- 1) дробление и измельчение руды;
- 2) предварительное удаление глинистого шлама из руды или его подавление в процессе основной флотации;
- 3) основная флотация с выделением KCl в пенный продукт и последующей перечисткой полученного концентрата;
- 4) перечистка глинистого шлама с целью снижения потерь KCl ;
- 5) обезвоживание хвостов, шлама и концентрата с возвратом в цикл оборотного раствора.

- Выбор технологической схемы флотации зависит от состава руды и от содержания в ней нерастворимого остатка (н.о.). При концентрации н.о. в руде до 2,5 масс.% возможно отделение его методом флотации с последующим разделением **NaCl** и **KCl** (к таким рудам относится сильвинит Верхнекамского месторождения). Если же содержание н.о. ~5-10 масс.% , то проводят предварительное обесшламливание в гидроциклонах и гидросепараторах (такая технология осуществлена на ПО "Беларуськалий").

Расходные коэффициенты на 1т 95%-ного флотационного КСІ (схема с предварительной флотацией глинистого шлама):

- сільвинитова руда (22%-ная по КСІ) 5,2 т
- мазут 9,5 кг
- електроенергія 85,1 мквт.ч
- вода свіжа 4 м³
- аміни 225 г
- поліакриламід 120 г
- флотореагент ФР-2 1200 г
- керосин 1100 г

Флотационный метод обогащения сільвинитов с предварительной флотацией глинистого шлама обладает рядом достоинств. Предварительное обесшламливание солевой пульпы позволяет снизить расход аминов, а также упрощает все последующие технологические операции: флотацию сільвина, сгущение и фильтрацию галитовых отходов. Последние не загрязнены глинистым шламом и поэтому могут быть использованы в дальнейшем.

Расходные коэффициенты на 1т 95%-ного флотационного КСІ (схемы с депрессией глинистых шламов):

- сільвинитова руда (22%-ная по КСІ) 5-5,2 т
- електроенергія 85,1 мкВт.ч
- вода свіжа 9 м³
- аміни 500 г
- тилоза 3 кг
- сосновое масло 80 г

В целом схема с депрессией шламов несколько проще схемы с предварительной шламовой флотацией, т.к. нет операций обработки первичного шлама. Недостатки схемы – большое количество отходов – галитовых хвостов, содержащих глинистый шлам. Значительная стоимость основных флотореагентов и увеличение их расхода при флотации сільвинитов с большим содержанием глины часто приводит к повышению стоимости КСІ.

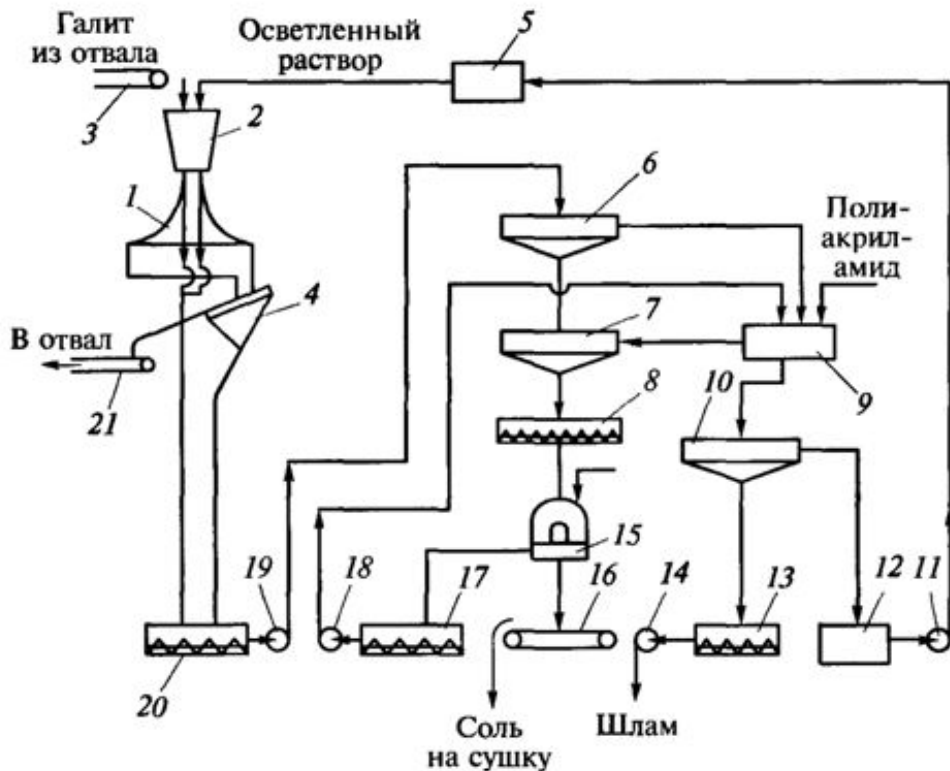
Флотация крупнозернистых руд

Одна из возможных более дешевых схем флотационного обогащения – **флотация крупнозернистых руд** (1-3мм), когда уменьшаются затраты на измельчение. Кроме того, получаемый хлорид калия меньше слеживается при хранении и транспортировке, его легче вносить в почву. Суть метода – интенсификация процесса путем подачи крупнозернистого сильвинита на слой пены.

При флотации крупнозернистых руд Верхнекамского месторождения можно получить концентрат, содержащий 93% KCl, и хвосты, содержащие 2,9% KCl, при извлечении хлорида калия 90-92%.

Схема получения технической и поваренной соли

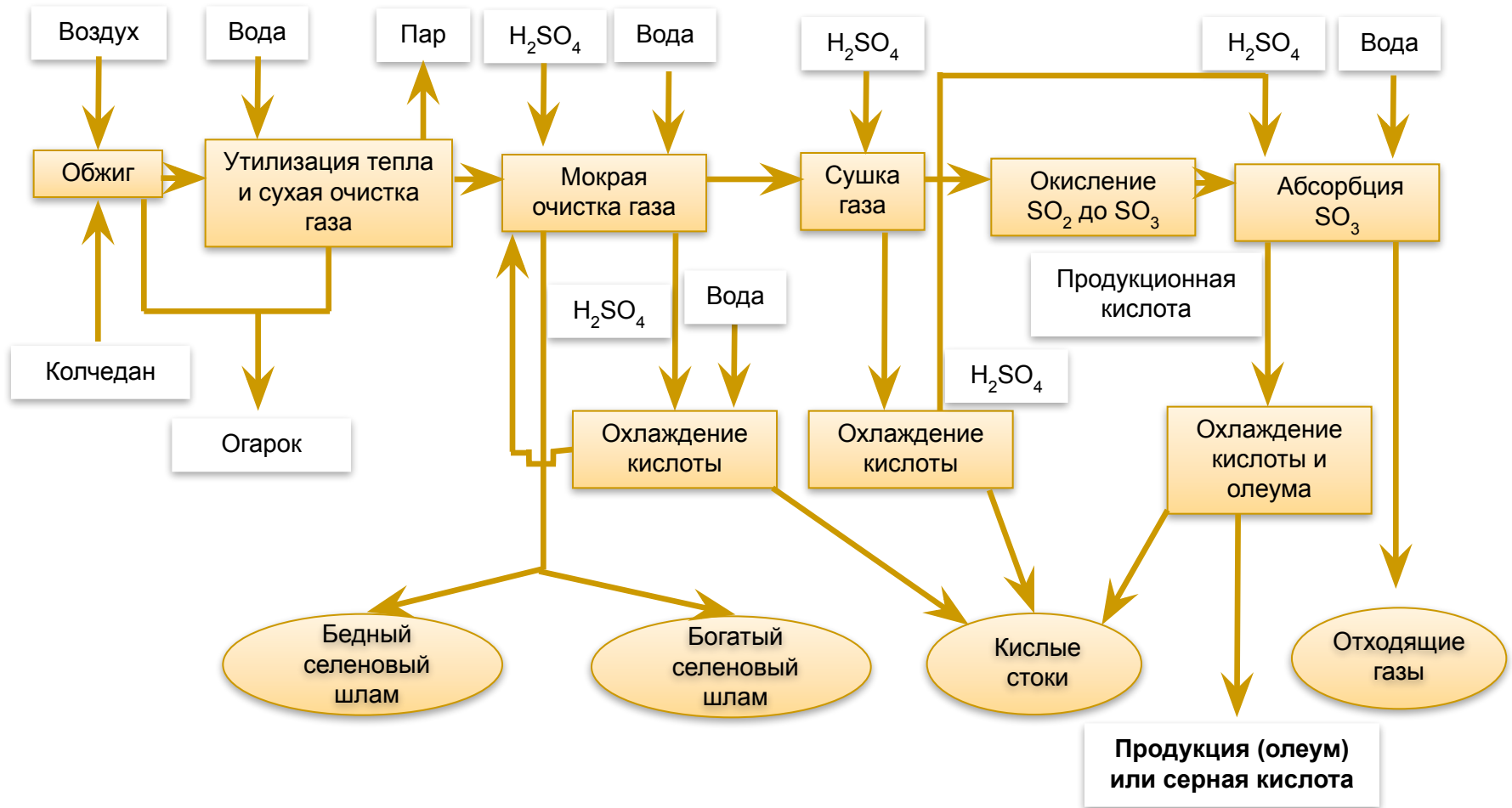
ИЗ ГАЛИТОВЫХ ОТХОДОВ



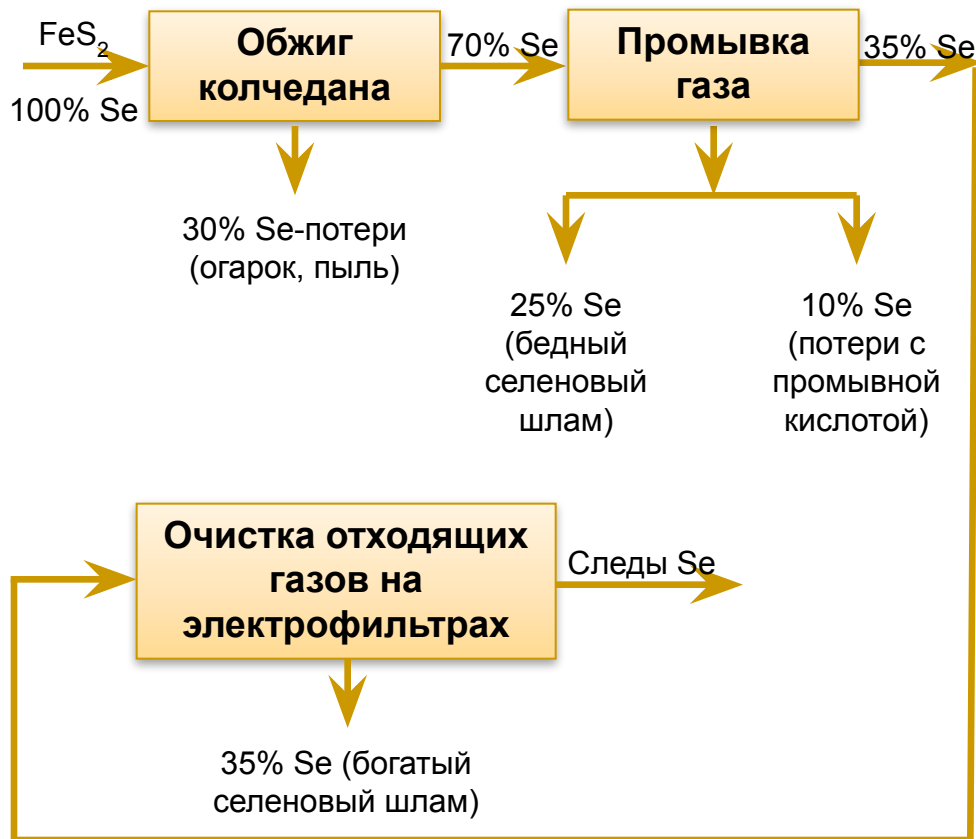
1. Дуговое сито; 2. загрузочная воронка;
- 3, 16, 21. конвейеры; 4. грохот; 5, 9, 12. баки;
- 6, 7. гидросепараторы; 8, 13, 17, 20. мешалки;
10. отстойник; 11, 14, 18, 19. насосы;
15. центрифуга.

Галитовые отходы по конвейеру 3 поступают в воронку 2, куда подается также осветленный раствор для создания Ж: $T=0,8—1,0$. Далее пульпу классифицируют на дуговом сите 1 по классам с шагом 3 мм. Надрешеточная фракция проходит дополнительную классификацию на грохоте 4 и поступает в отвал. Фракция, прошедшая сита, идет в гидросепараторы 6 и 7 и затем через смеситель 8 подается на центрифугу 15. Осадок соли из центрифуги влажностью 5—7% сушат и направляют потребителю. Фильтрат из центрифуги и слив гидросепараторов собираются в сборник 9. Сюда же подают раствор ПАА. Далее смесь сгущается, проходит дополнительную классификацию в гидросепараторе 7 и с соотношением Ж: $T=1,5$ через мешалку 8 поступает в центрифугу 15, где осадок отделяют от раствора и промывают водой. Отжатая соль влажностью 5—8% конвейером 16 транспортируется на сушку. Слив гидросепараторов, содержащий до 10 кг/м^3 солей, и фильтрат, получаемый на центрифуге, поступают в промежуточный бак 9. Одновременно в аппарат добавляют раствор ПАА, после чего суспензия стекает в отстойник 10. Осветленный раствор, содержащий до $0,1 \text{ кг/м}^3$ н.о., подают в напорный бак 5. Сгущенный шлам с высоким содержанием глинистых частиц стекает в мешалку 13, насосом 14 его перекачивают в шламохранилище.

Функциональная схема производства серной кислоты из колчедана



Баланс распределения селена по стадиям проведения процесса получения H_2SO_4



Селен относится к числу микроэлементов, его содержание в земной коре составляет около $6 \cdot 10^{-5} \%$. В малых количествах селен необходим живым организмам. Но на почвах, обогащенных селеном, растительность нередко оказывается токсичной для животных.

В исходном колчедане селен содержится в количестве 0,002—0,02 масс. %.

Селеновый шлам является ценным вторичным сырьем и полностью используется в промышленности для получения технического и чистого селена. Шлам подвергают переработке и концентрированию и получают готовый продукт, который применяют в электронной промышленности при изготовлении полупроводников, а также в производстве стекла. Выход селена составляет 10 — 50г на 1т сжигаемого колчедана.

Пиритный огарок

Огарок получают в виде отхода на стадии обжига при использовании в качестве сырья колчедана. Колчедан является минеральным сырьем и в его состав помимо FeS_2 входят сульфидные соединения меди (CuFeS_2 , Cu_2S , CuS), цинка (ZnS), мышьяка (FeAsS). Флотационный колчедан, используемый для получения серной кислоты, содержит 40—45% серы и 35—39% железа. Часть соединений цветных металлов остается в колчедане после флотации и при его обжиге переходит в огарок.

Усредненный состав огарка, получаемого на российских заводах, масс. %:

■ железо Fe	47 — 55
■ сера S	0,5— 1,5
■ цинк Zn	0,7 — 0,8
■ медь Cu	0,6—1,5
■ свинец Pb	0,00 — 0,2
■ мышьяк As	0,08 — 0,1
■ минеральный остаток $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO}$	14—18.

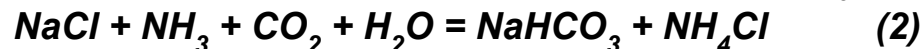
Огарок имеет ограниченное применение в сельском хозяйстве для улучшения структуры отдельных видов почв, в стекольной и цементной промышленности, а также для получения минеральных пигментов — железного сурика, охры и т.д. Однако потребности в огарке ограничены. В виде отходов его получают значительно больше, чем он востребован в отдельных производствах.

Производство кальцинированной соды

Кальцинированную соду получают через гидрокарбонат аммония:



На содовых заводах гидрокарбонат аммония получают из $\mathbf{NH_3}$ и $\mathbf{CO_2}$:



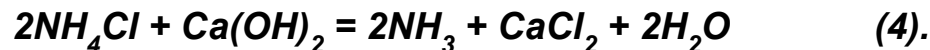
Так как диоксид углерода плохо растворим в воде в отсутствие аммиака, первоначально раствор \mathbf{NaCl} насыщают аммиаком, а затем аммонизированный рассол обрабатывают диоксидом углерода. Таким образом, процесс протекает в две стадии. Первая стадия связана с поглощением аммиака и осуществляется в отделении абсорбции, вторая — поглощение $\mathbf{CO_2}$ — протекает в отделении карбонизации.

Полученный в результате реакций осадок $\mathbf{NaHCO_3}$ отфильтровывают, и далее при температуре 160—180°C он разлагается с получением соды:



Помимо основного продукта содовые заводы могут выпускать хлорид аммония, образующийся по реакции (1).

При взаимодействии хлорида аммония с известковым молоком можно регенерировать аммиак и получить хлорид кальция:



При производстве кальцинированной соды аммиачным методом только 28,5 % основного сырья превращается в товарный продукт. Остальные 71,5 % сырья переходят в отходы. Общее количество отходов, сбрасываемых в виде водных растворов, составляет 1,5т на 1т сырья. Основным отходом производства является дистиллерная жидкость, которая сбрасывается в специальные накопители открытого типа и образует «белые моря».

Содовое производство безвозвратно потребляет большое количество пресной воды. 90 % сточных вод имеют категорию «условно чистые» воды, которые можно повторно использовать в производстве.

Разработаны мероприятия, выполнение которых необходимо для организации безотходного или малоотходного производства кальцинированной соды, включающие пять этапов:

- организация использования вместо свежей воды продувочных вод оборотных систем охлаждающего водоснабжения, что позволит сократить количество образующихся сточных вод в два раза. Применение извести-пушонки вместо известкового молока при разложении хлорида аммония позволит уменьшить объем сбрасываемой дистиллерной жидкости на 16—18%;
- совершенствование технологического режима работы известково-обжиговых печей приведет к сокращению потребления свежей воды, и сброса ее после использования в «белые моря»;
- внедрение комбинированного способа производства соды и хлорида кальция, что обеспечит получение одновременно с 1т соды 1,04т хлорида кальция и 0,4—0,5т хлорида аммония;
- ликвидация наземных накопителей отходов;
- внедрение технологической схемы комплексного использования сырья позволит исключить из существующей технологии цех известково-обжиговых печей.

Уже в настоящее время на некоторых предприятиях отрасли дистиллерная жидкость перерабатывается с получением хлоридов кальция и аммония в виде товарных продуктов.



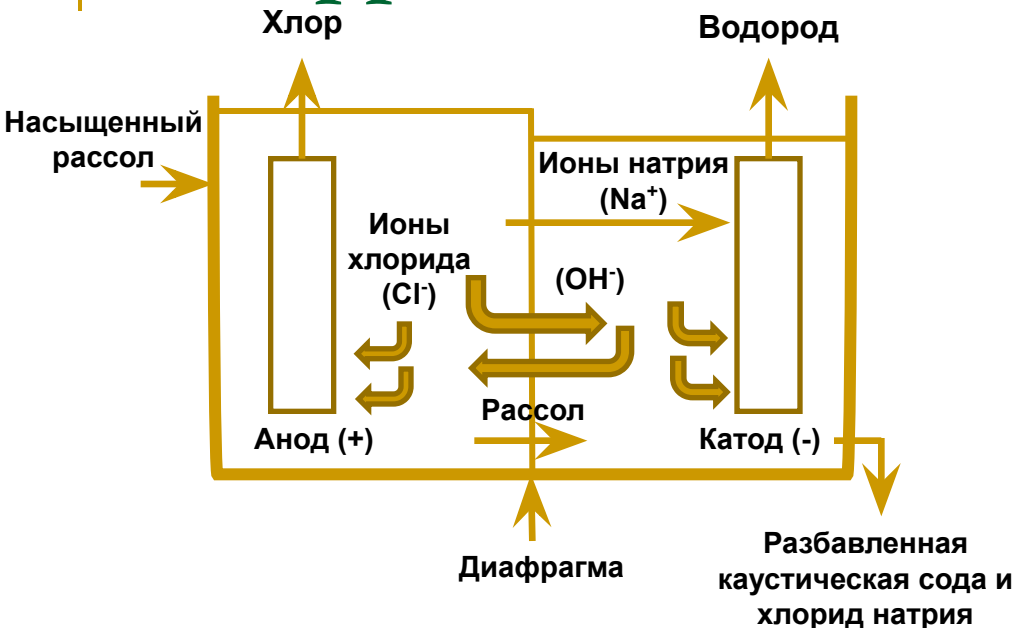
Производство щелочи и хлора.

Во всем мире получение каустической соды (щелочи) и хлора осуществляется электрохимическим методом. Имеется три его разновидности:

- диафрагменный;
- ртутный;
- мембранный.

Независимо от метода производства в основе процесса лежит электрохимическое разложение растворов поваренной соли ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) на хлор и щелочь. Хлор выделяется на аноде. Щелочь образуется в катодном пространстве. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки.

Диафрагменный метод



В **диафрагменном методе** используется стальной катод, графитовый или биметаллический анод, асбестовая или полимерная диафрагма. Рассол поступает в анодное отделение электролитической ячейки. Ионы H^+ и Na^+ через диафрагму диффундируют в катодную часть. Хлор выделяется на аноде, а водород — на катоде. В катодном пространстве в растворе образуется электролитический щелок — смесь NaOH и NaCl , который затем подается на выпарку и разделение.

Преимущества диафрагменного метода — простота технологии, низкий расход электроэнергии, дешевое сырье;

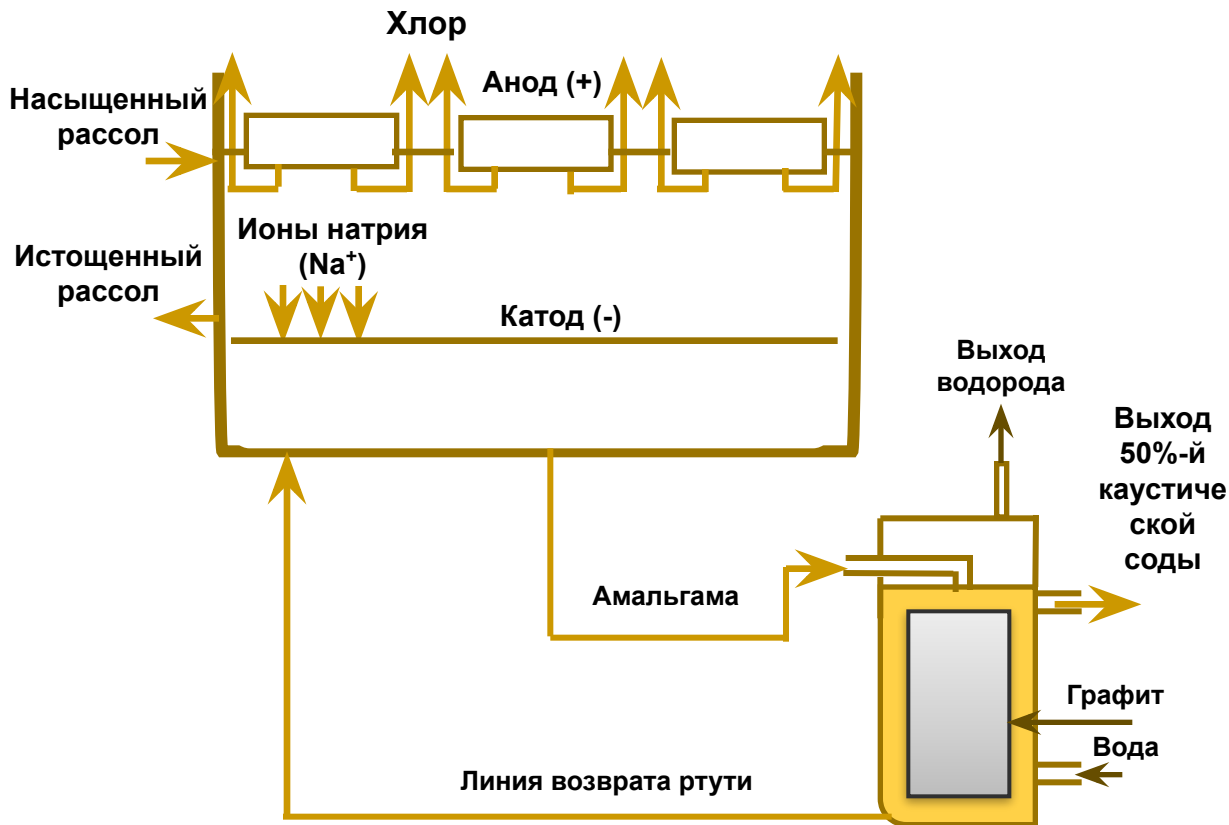
недостатки — низкое качество получаемой щелочи.

Простые диафрагмы пропускают в катодное пространство все присутствующие в анолите ионы.

Раствор поваренной соли получают при растворении природной соли. Вместе с NaCl в электролит, а затем и в щелочь переходят примеси, которые содержались в природном минерале. Поэтому качество щелочи, получаемой диафрагменным методом, оказывается низким.

Диафрагмы изготовляют из асбеста или полимерных материалов. Асбест является токсичным веществом, имеющим жесткие значения ПДК. В 1987 г. фирма «Окситек Система» разработала диафрагму из фибрированного фторопласта (торговая марка «Полирамикс»). В 2000 г. в мире работало около 400 электролизеров с использованием этой диафрагмы.

Ртутный метод



К ртути подведен отрицательный электрод, на котором разряжаются ионы Na^+ и образуется амальгама натрия — Na_xHg_r . Амальгаму непрерывно отводят в разлагатель, в который добавляют очищенную воду. Электролит вместе с присутствующими в нем примесями остается в электролизере. При разложении амальгамы образуются щелочь и ртуть. Ртуть возвращают в электролизную ванну, а щелочь передают на выпарку.

- В *ртутном методе* в качестве катода используют ртуть, помещенную на дне ванны. В ванне находится раствор хлорида натрия. На графитовых анодах, опущенных в раствор, происходит выделение хлора.

Ртутный метод «+» и «-»

«+»

- высокое качество получаемой щелочи;

«-»

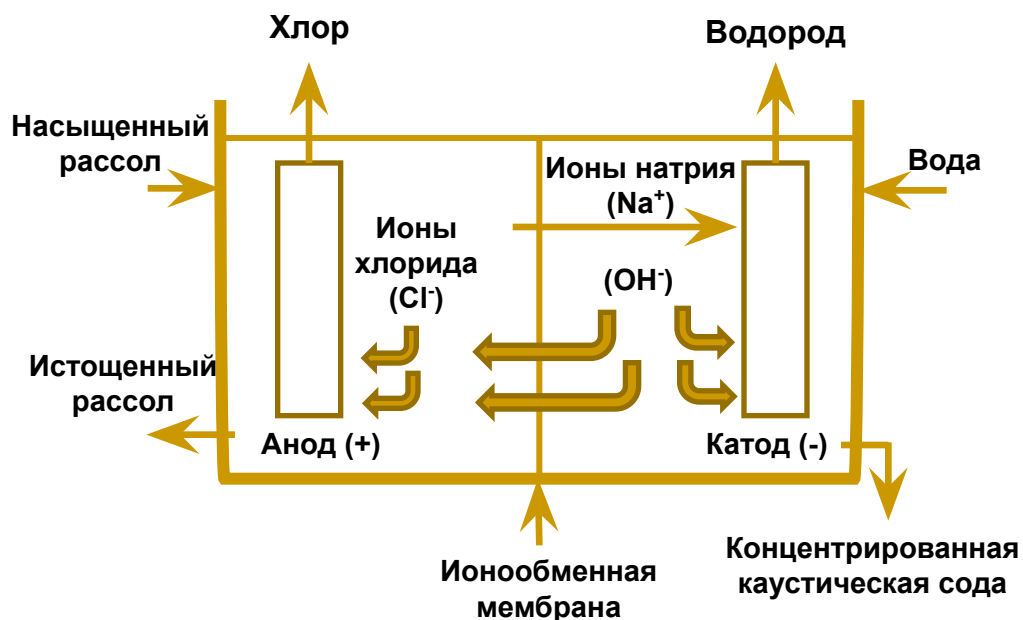
- повышенный расход электроэнергии, экологическая опасность производства, связанная с выделением в окружающую среду ртути.

В 70-х годах XX в. потери ртути при использовании ртутного электролиза составляли 250 — 300г на 1т хлора. В настоящее время в западных странах они снижены до 5—7г.

Состав щелочи, получаемой в диафрагменном и ртутном процессах, масс. %

Компонент	Метод	
	диафрагменный	ртутный
	Марка Б	Марка А-2
NaOH	45	50
NaCO ₃	1	0,3
NaCl	2,2	0,05
Железо	0,04	0,0011
Кальций	Не нормируется	0,0014
Никель	То же	0,00002
Ртуть	0	0,00125

Мембранный метод



Мембранный метод получения щелочи построен на основе диафрагменного. Он позволяет получить чистую щелочь за счет применения катионитных мембран, задерживающих примеси, которые присутствуют в растворе поваренной соли. Ионнообменные мембраны пропускают в катодное пространство ионы Na^+ и OH^- но задерживают ионы-примеси. В результате все примеси остаются в анолите, а в катодном пространстве получают раствор очищенной щелочи.

Мембранный метод сочетает в себе преимущества диафрагменного и ртутного методов. Он позволяет получать качественную щелочь, но не использует в работе ртуть.

Первые установки по получению хлора и каустической соды с сульфокатионитными мембранами появились в 1975 г. в Канаде (мощностью 15,4 тыс. т) по технологии фирмы «Хукер» (США) и в Японии (мощностью 40 тыс. т) по технологии фирмы «Асахи Кемикал» (Япония).

Мембранный метод производства позволяет получить чистую щелочь, избежать применения ртути, обладает наименьшими энергозатратами и требует меньших капиталовложений.

Распределение, %, доли диафрагменного, ртутного и мембранного методов

Страна	Метод (1970 г)			Метод (2000 г.)		
	Диафрагмен- ный	Ртутный	Мембран- ный	Диафрагмен- ный	Ртутный	Мембран- ный
США	69	28	—	76	12	10
Франция	30	70	—			
Япония	4	96	—	18	—	82
Россия	73	27	—	64	36	—
Мир	43	56	—	43	36	19

Если принять энергозатраты по диафрагменному методу за 100%, то в ртутном методе они составят 92%, а в мембранном — 75%. Если принять капиталовложения в диафрагменном методе за 100 %, то в ртутном методе они составят 90 —92%, а в мембранном — 80 %. В Российской Федерации последнее хлорное производство по ртутному методу было введено в эксплуатацию в 1979 г. в г. Саянске, а по диафрагменному методу — в 1984 г. в г. Волгограде. В России нет ни одного завода, работающего по мембранной технологии.

Только один завод в г. Кемерово (Кемеровское АО «Химпром») использует асбестовые мембраны.

Внедрение в промышленность мембранного метода электролиза является актуальной проблемой отрасли.

Твердые отходы

В процессе производства хлора и щелочи получают на стадии очистки рассолов поваренной соли, подаваемой на электролиз. Очистку рассолов проводят содово-каустическим методом. В осадок выпадают механические включения, а также неорганические соли, например, сульфаты и карбонаты кальция, гидроксид магния. На практике такие шламы не обрабатывают, а отправляют на промышленные полигоны.

В диафрагменном и мембранном методах очистку выделяющихся газов не проводят. Хлор подвергают осушке с применением серной кислоты, так чтобы его остаточная влажность не превышала 0,003 %. В таком виде хлор не вызывает коррозию и может храниться и транспортироваться в аппаратуре из низколегированной стали.

При осуществлении ртутного электролиза необходимо проводить очистку конечных и промежуточных продуктов от ртути. При сбросе ртути в водоемы она имеет тенденцию накапливаться в тканях растений и морских организмах. Так, в Швеции отмечено повышенное содержание ртути в рыбах до 20 мг/кг, тогда как природное содержание ее не превышает 0,05 — 0,2 мг/кг. До 50% ртути, поступающей в год в воды морей и океанов, обусловлено промышленными сбросами и применением в сельском хозяйстве ртутьсодержащих препаратов. Поэтому во многих странах вводятся жесткие ограничения в отношении содержания ртути в промышленных выбросах.

В России верхний предел содержания ртути в воздухе производственных помещений равен 0,01 мг/м³, а для атмосферного воздуха населенных пунктов—0,0003 мг/м³. Предельно допустимая концентрация ртути в водоемах 0,00001 мг/л.

Всемирная организация здравоохранения выдала рекомендацию о полном исключении ртути из производственных процессов и переводе их на безртутную технологию.

При проведении ртутного электролиза ртуть может накапливаться в шламах, промывных водах и загрязнять газы.

Общие потери ртути связаны с состоянием оборудования и общей культурой производства.

Основное количество ртутных шламов получают при очистке электролизеров и переработке графитовых электродов.

Около 60 —70 % ртути может быть выделено из шламов в виде металла в результате отстаивания или отмывки водой и возвращено в производство. Для извлечения остальной части ртути необходима термическая или химическая обработка.

Наиболее распространена термическая обработка. Ртутные шламы нагревают до температуры 600 — 800 °С. При этом ртуть возгоняется, ее пары отгоняют, а затем конденсируют. Поскольку в шламах помимо металлической ртути могут присутствовать и ее соединения, в реторту обычно добавляют около 10% извести для восстановления соединений ртути. При этом протекает реакция

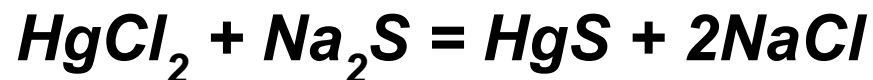


Восстановление ртути начинается при температуре 225 °С. При 600 °С процесс ускоряется, сопровождаясь отгонкой ртути.

Химическая регенерация заключается в том, что ртутьсодержащие отходы подвергают хлорированию в целях превращения ртути в растворимую соль HgCl₂. Раствор отфильтровывают от твердого осадка, а ртуть осаждают из фильтрата в виде сульфида ртути при добавлении сульфида или гидросульфида натрия.

Очистка сточных вод от соединений ртути

На первой стадии очистки сточных вод всю ртуть переводят в растворимое состояние обработкой растворов хлором. Затем воды обрабатывают сульфидом натрия. При этом ртуть осаждается в виде сульфида ртути и отделяется на фильтрах:



Растворимость сульфида ртути очень низкая, поэтому остаточная концентрация ртути в растворе составляет 0,07 мг/л.

Очистка газов от соединений ртути

Выделяющийся при электролизе водород насыщен парами и брызгами ртути и воды. Его температура колеблется от 95 до 125° С.

Наиболее простым способом очистки водорода от ртути является многоступенчатое охлаждение газа до (5—15)°С. При этом пары ртути и воды конденсируются и возвращаются в производственный цикл. Дальнейшую очистку газов проводят абсорбционными или адсорбционными методами. В качестве **абсорбентов** используют растворы **NaCl** (250 г/л) и 0,6 — 0,9 г/л **Cl₂** или гипохлорита натрия с избыточным количеством **NaCl**. Для **адсорбции** ртути применяют активированный уголь и цеолиты.

Переработка пиритных и пирротиновых концентратов

При флотационном обогащении сплошных сульфидных руд в качестве попутного продукта выделяют пиритный (при обогащении медно-цинковых, медно-свинцово-цинковых руд) или пирротиновый (при обогащении медно-никелевых руд) концентраты.

Состав пиритных и пирротиновых концентратов

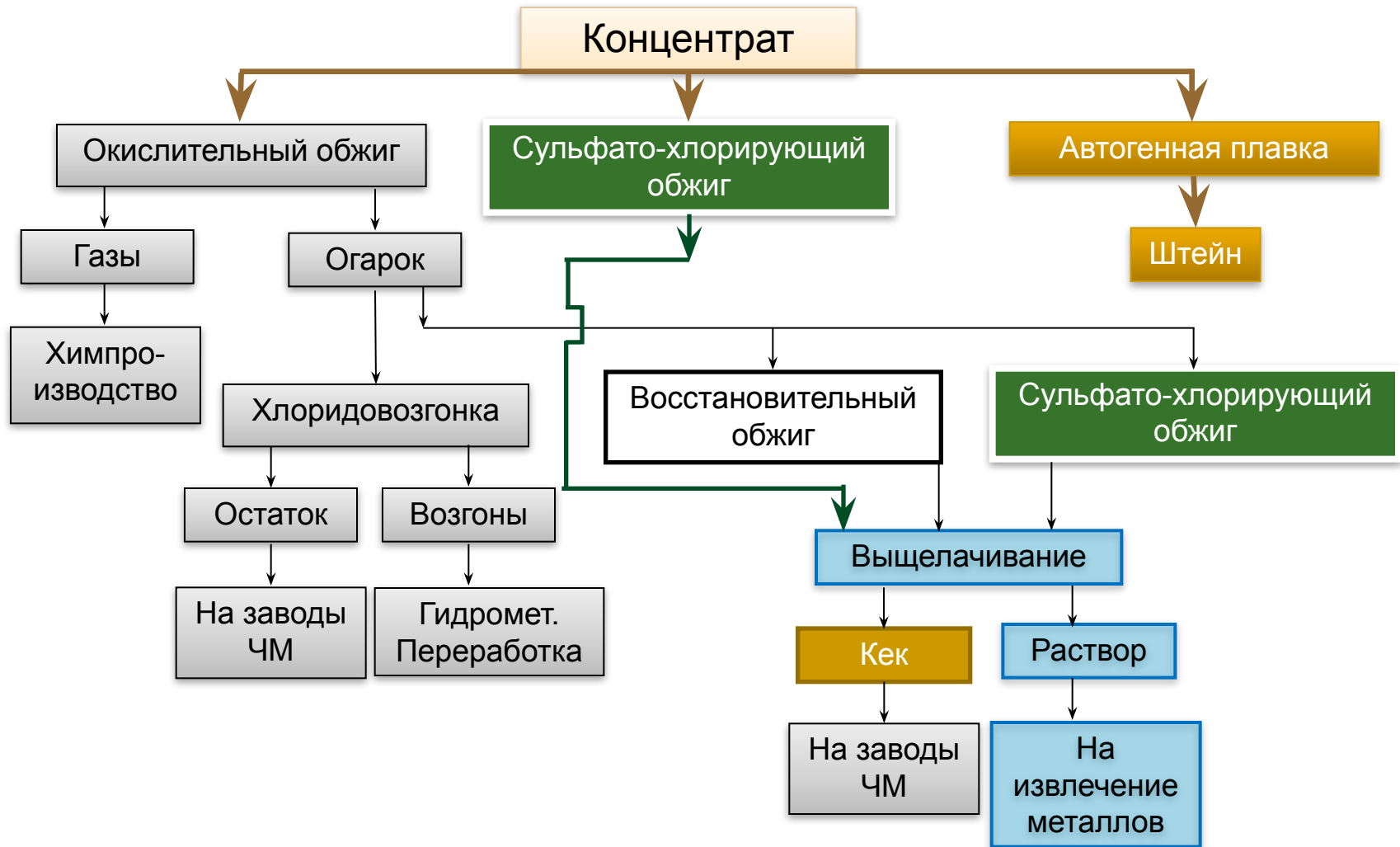
Тип материала	Содержание, %								
	Cu	Zn	Pb	Ni	Co	Fe	S	Ag*	Au*
Пиритный концентрат	0,3-0,4	0,3-0,6	0,03	Сл.	250*	41-44	43-47	4,4-10	0,6-1,2
	0,3-1,2	1,0-3,0	0,2-1,8	Сл.	-	31-38	35-44	20-100	1-14
Пирротиновый концентрат: 1	3,1-3,7	Сл.	Сл.	3,4-4,0	0,1-0,14	49-51	29-31	-	-
	0,05-0,1	Сл.	Сл.	1,1-1,6	0,03-0,05	57-58	35-36	-	-

- Большой выход на 1 т товарного концентрата.
- Невысокое содержание цветных металлов.
- Комплексный характер сырья.

При обогащении медно-цинковых руд Урала в пиритные концентраты переходит, %: до 55— 75 серы, 10— 15 Cu, 10—25 Zn, 40— 80 Au, 35—60 Ag, 40—80 редких и рассеянных элементов.

Подобные материалы складировуют или используют на химических и целлюлозно-бумажных заводах.

Схеме переработки пиритных концентратов с невысоким содержанием благородных металлов

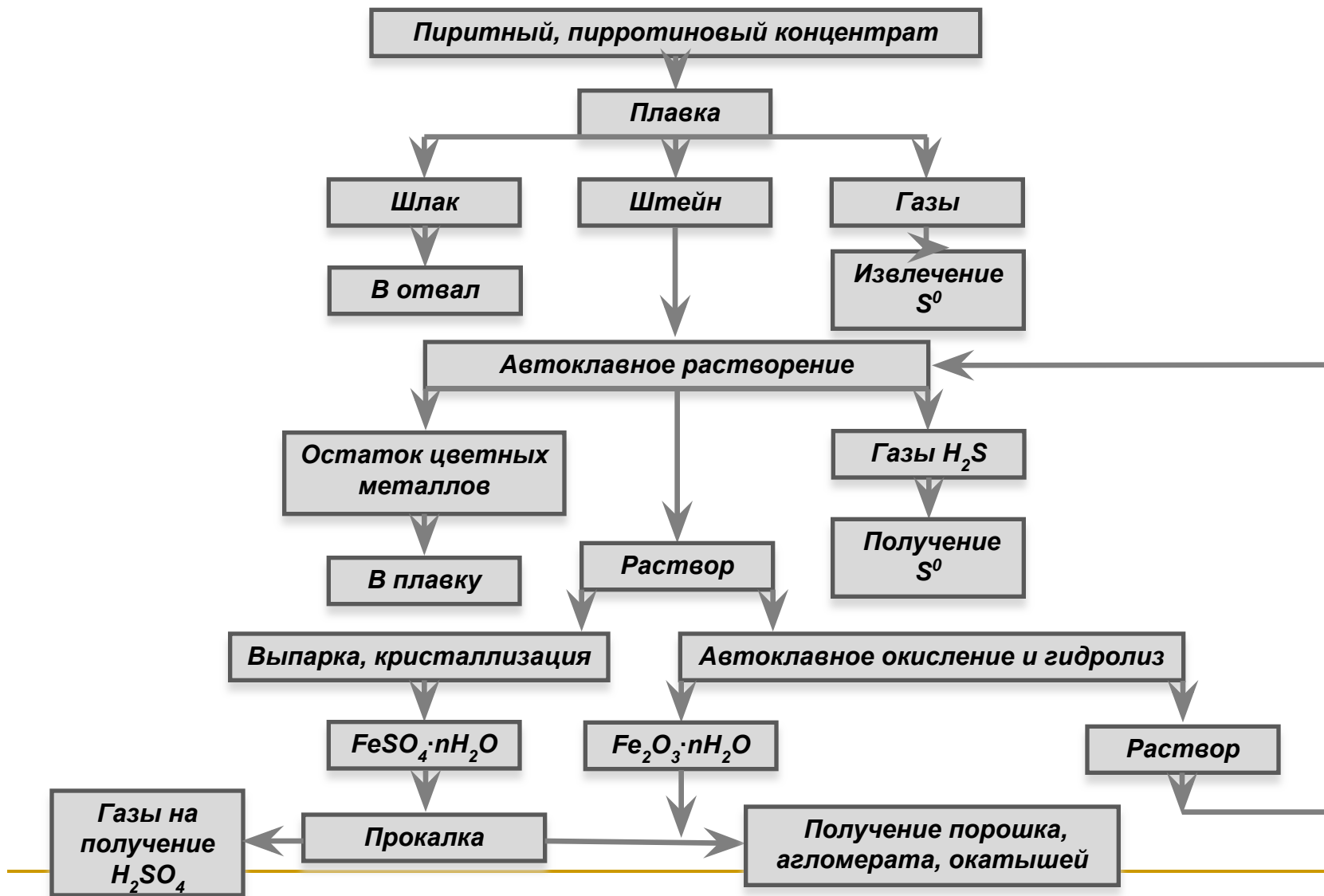


- **Окислительный обжиг** проводят с целью количественного удаления серы; используют печи КС.

Перевод цветных металлов в растворимые формы предполагает специальную физико-химическую обработку одним из следующих способов:

- **сульфато-хлорирующий обжиг** (870-930К, 8-12% NaCl, 2-5% Na₂SO₄), цветные металлы, селективно от железа переходят в форму сульфатов, растворимых оксидов; операцию проводят в печах КС;
- **восстановительный обжиг** (1140К) – с целью перевода никеля и кобальта, селективно от железа, в форму, легкорастворимых азированных аммиачно-карбонатных средах. Операцию проводят в трубчатых, многоподовых печах, печах КС;
- **Хлоридовозгонка** (1550К, 5-7% реагента - хлоринатора), при которой селективно от железа и пустой породы возгоняются, %: 92 Cu, 95 Pb, по 97 Zn и Au, 92 Ag. Выход возгонов 3-5% от массы огарка; вследствие большого сокращения получаемые возгоны представляют богатый продукт, удобный для гидрометаллургической переработки. Операцию проводят в реакторах шахтного или трубчатого типа. Остаток от хлоридовозгонки представляет интерес для заводов черной металлургии.
- **Выщелачивание.** Операция предполагает количественный перевод (88-94%) в раствор меди, цинка, никеля, кобальта. Железо, пустая порода, свинец, мышьяк, олово остаются в нерастворимом остатке. Чаще всего используют сернокислые растворы, содержащие 8-15 г/дм³ H₂SO₄, операцию проводят в агитаторах, перколяторах, реализуя непрерывный противоточный режим с тщательной промывкой хвостов методом декантации.
- **Переработка растворов.** Для извлечения меди, серебра, кадмия используют цементацию. Цинк, свинец, олово осаждают содой, известью в форме основных карбонатов, затем прокаливают, получая оксиды металлов. Кобальт окисляют хлором и осаждают при pH = 4.

Сернокислотная схема переработки пирротиновых и пиритных концентратов



Автоклавная схема переработки пирротиновых концентратов

