

дифрактометре D8 Advance, сделан вывод, что данный прибор не подходит для определения углерода в цинковых клинкерах;

- изучена точность (правильность и прецизионность) использованных методик анализа;
- оценены метрологические характеристики использованных методик – показатели прецизионности в виде среднеквадратичных отклонений повторяемости и воспроизводимости;
- найдены показатели прецизионности использованных методик в виде пределов (допускаемых расхождений) повторяемости и воспроизводимости;
- оценена правильность используемых методик сравнением с контрольной методикой, которая составила для прибора ELTRA CS-2000 0,2 долей единицы, для прибора Vario EL III – 0,3 долей единицы;
- произведено сравнение используемых методик по времени анализа, которое составило для гравиметрического анализа 8 часов, для прибора ELTRA CS-2000 – 1 минута, для прибора Vario EL III – 6 минут. Следовательно, можно сделать вывод, что гравиметрический метод анализа целесообразно заменить физико-химическими методами, с применением современных приборов, в целях достижения экспрессности анализа.

Список литературы

1. <http://www.zinc.ru/?id=10>.
2. Инструкция по эксплуатации CS-2000 для приборов с серийными номерами от 0767 990519 и выше. Copyright 2006 by ELTRA GmbH Germany - September 2006 - Operation Manual CS-2000.
3. Vario EL III CHNOS Analyzer elementarny. Instrukcja obsługi. Copyright by Elementar Analysensysteme GmbH.

Получено 8.07.10

УДК 669.054.82

А.О. Теут, Г.Н. Ванюшкина, Д.В. Куимов, О.Е. Затева, С.В. Парунин
ДГП «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск

ВОЗМОЖНЫЙ СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ К ИЗВЛЕЧЕНИЮ ИЗ НЕГО ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

Ежегодно растущие отвалы техногенных отходов представляют реальную экологическую опасность. В то же время складированные отходы являются потенциальными источниками добычи оставшихся в них ценных компонентов в будущем, когда уровень технологического развития позволит осуществлять их рентабельную переработку. Уже сейчас многие техногенные месторождения являются экономически привлекательными, поскольку не требуют таких больших расходов на добычу, как рудники и шахты, а содержание металлов в них приближается к концентрациям металлов в бедном рудном сырье осваиваемых природных месторождений, а также потому, что при увеличении платежей за урон окружающей среде использование земель для хранения промышленных отходов слишком расточительно.

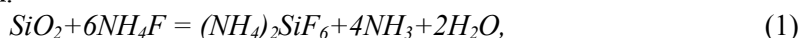
К одним из наиболее распространенных в Казахстане видов техногенных отходов относятся металлургические шлаки. Так как кварцевый песок является самым широко применяемым в цветной металлургии флюсом, то шлаки, образующиеся при выплавке свинца, меди, многих других металлов, имеют силикатную основу и представляют собой смесь остекленевших (расплавленных в окиси кремния) оксидов металлов, часто в значительных количествах, извлечь которые традиционными способами обогащения

бывает практически невозможно. Избирательное удаление кварца из таких материалов позволит не только высвободить минералы ценных металлов для последующей флотации, но и увеличить долю полезных компонентов в сырье, что повышает степень его привлекательности для дальнейшей переработки.

Известно, что из минеральных кислот растворять оксид кремния способна только плавиковая, однако ее практическое применение ограничено как высокой стоимостью, так и коррозионной агрессивностью. Экспериментальными работами [1] было установлено, что наиболее удобными реагентами для вскрытия силикатных минералов являются фториды аммония.

В настоящей статье приведены результаты испытания технологии селективного удаления диоксида кремния из шлака Карсакапайского медеплавильного завода, химический состав которого представлен в табл. 1, при спекании с бифторидом аммония.

Принципиальная схема технологии обескремнивания шлака приведена на рис.1. В процессе спекания шлака с фторидом аммония при температуре около 350 °С, кремний улетучивается из материала в составе газообразного гексафторосиликата аммония, образуящегося по реакции:



и поглощаемого аммиачной водой. Гидролиз конденсированного $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ позволяет получить (регенерировать) бифторид аммония и диоксид кремния:

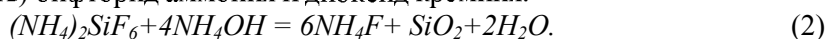


Таблица 1

Химический состав исходного шлака

Компонент	Содержание, %, г/т	Компонент	Содержание, %
Zn	0,52	Fe ₂ O ₃	6,72
Pb	0,37	CaO	4,51
Cu	0,84	MgO	2,06
Au	< 0,04	SiO ₂	49,22
Ag	5,9	BaO	17,37
Fe	11,9	In	0,0005
S _{шир.}	0,95	Cd	0,002
Sb	0,02	Bi	< 0,002
Al ₂ O ₃	8,31	Tl	< 0,0004

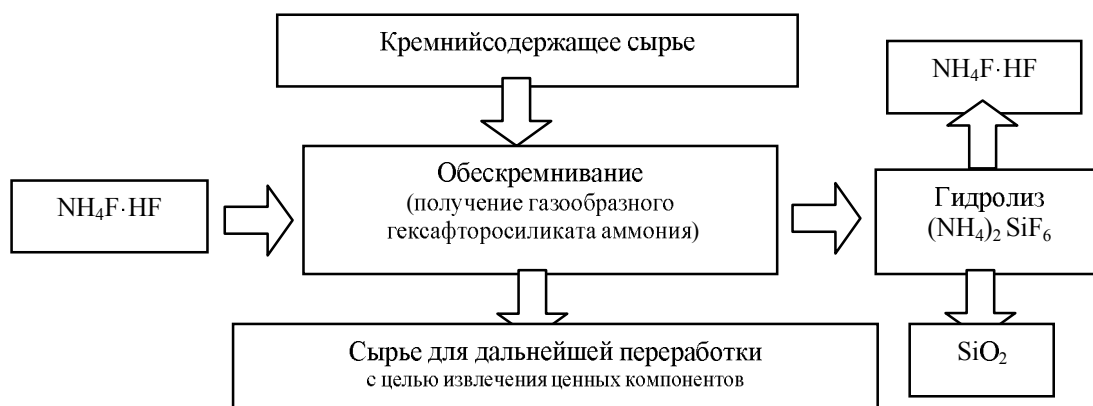


Рисунок 1 – Принципиальная схема обескремнивания сырья

Эта несложная технологическая схема положена в основу лабораторной установки (рис. 2) для проведения экспериментов, предпринятых с целью изучения физико-химических закономерностей удаления кремния из техногенных отходов [2]. Схема цепи аппаратов установки изображена на рис. 3. Лабораторная установка состоит из трубчатой печи, конденсатора и поглотителя газов, герметично соединенных друг с другом газоходами. Керамическая (алундовая, не вступающая, в отличие от кварцевого стекла, в реакцию с фторидами) труба нагревается электрической спиралью, температура в печи контролируется термомпарой ХК. Шихта шлака с фторидом аммония загружается в печь в керамической лодочке, после чего загрузочное отверстие герметично закупоривается глухой керамической пробкой. Манометрический режим установки поддерживается при помощи вакуумного насоса. Разрежение контролируется вакуумметром. Конденсатор для сбора гексафторосиликата аммония представляет собой обогреваемый стакан из молибденового стекла, исключая попадание $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в обескремненный продукт. После конденсатора смонтированы два стеклянных поглотителя для улавливания газообразного аммиака водой. Керамические и кварцевые трубки, служащие для транспорта газа между элементами установки, также подогреваются электрическими спиралями до температуры выше 320°C во избежание преждевременной конденсации гексафторосиликата аммония на их стенках.



Рисунок 2 – Лабораторная установка для спекания шлака с фторидом аммония

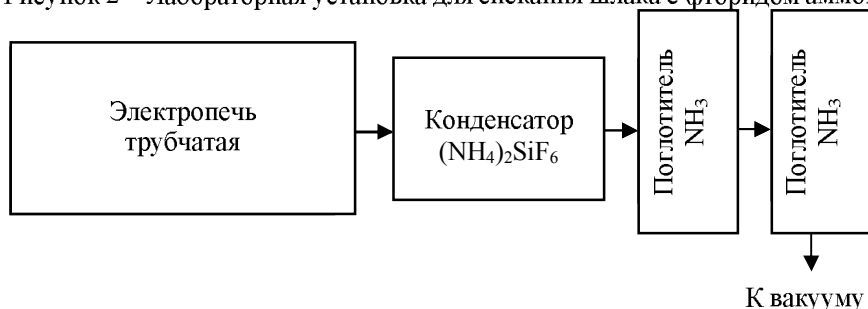


Рисунок 3 – Блок-схема лабораторной установки для процесса обескремнивания

Объектом исследования являлись скорость и степень удаления оксида кремния из шлака при его спекании с фторирующим реагентом. Изучалась зависимость кинетических коэффициентов обескремнивания шлака от количества фторида аммония в шихте и температуры процесса. Степень удаления кварца из техногенного продукта оценивалась по остаточному содержанию SiO_2 в спеке.

Результаты исследований представлены в табл. 2 и на рисунках 4-6.

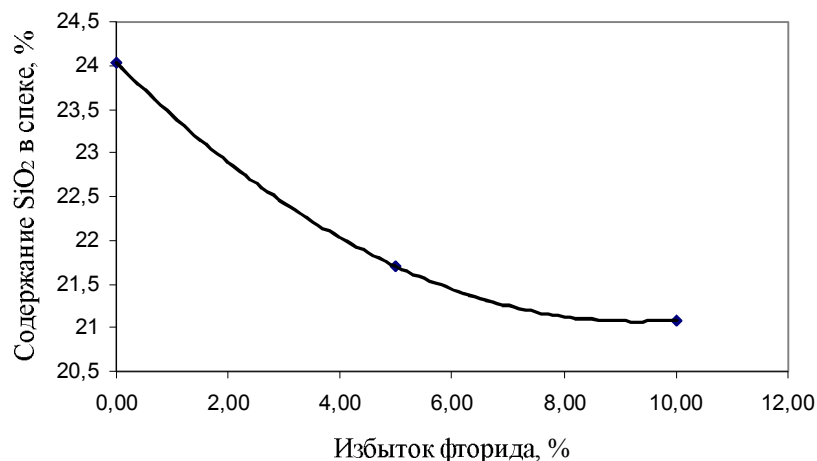


Рисунок 4 – Зависимость содержания диоксида кремния в спеченном шлаке от избыточного к стехиометрии количества фторида аммония

Зависимость, изображенная на рис. 4, свидетельствует, что с ростом избыточной по отношению к стехиометрии добавки фторида аммония степень удаления диоксида кремния из шлака повышается.

Температура спекания шлака с фторидом аммония также влияет на степень выведения из него кремния. С увеличением температуры процесса фторирования степень удаления кремния из шлака, как видно на рис. 5, растет.

На основании полученных данных с использованием формальной кинетики было выведено уравнение скорости процесса обескремнивания, графическое изображение которого представлено на рис. 6.

В общем виде уравнение скорости процесса в формальной кинетике описывается как:

$$Va = da/dt = KF(a), \quad (3)$$

где Va – скорость процесса (или его стадии); K – эффективная константа скорости; $F(a)$ – концентрационная функция.

В приближении реакций первого порядка $F(a) = (1-a)^n = (1-a)$, при $n=1$.

Тогда $Va = da/dt = K(1-a)$. Эффективная константа скорости K является функцией температуры, которая записывается в виде уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \exp(-E/(RT)), \quad (4)$$

где K_0 – константа скорости или предэкспоненциальный множитель;

E – кажущаяся энергия активации процесса (или реакции);

R – газовая постоянная;

T – температура, °К.

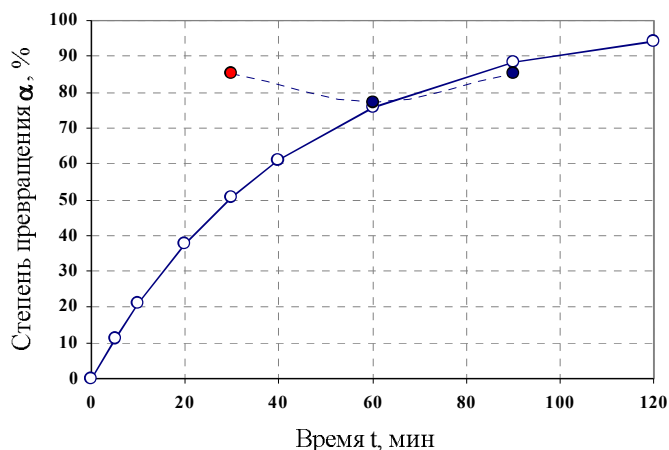


Рисунок 6 – Модельная кривая $\alpha = f(t)$ скорости обескремнивания шлака

Сокращение уравнения скорости процесса для $n=1$ и $T=\text{const}$:

$$da/dt = K(1-a)^n = K_0 \exp(-E/(RT)) \cdot (1-a)^n;$$

$$da/(1-a)^n = K dt = K_0 \exp(-E/(RT)) dt;$$

$$\text{для } n=1: d(-\ln(1-a)) = K_0 \exp(-E/(RT)) dt;$$

$$\ln(\ln(1-a)) = (\ln K_0 + \ln t) - E/R \cdot 1/T,$$

где часть линейного уравнения \mathbf{a} - $(\ln K_0 + \ln t) - \text{const}$,

$$\mathbf{b} - E/R \cdot 1/T$$

для $T=\text{const}$ (300 °C): $-\ln(1-a) + \ln(1) = K_0 \exp(-E/(R \cdot (300+273)))$

$$\Delta t, \ln(1) = 0.$$

Обобщив экспериментальные результаты, можно сделать вывод, что для удаления свыше 90 % SiO_2 из шлака необходимо спекать его с фторидом аммония, количество которого превышает стехиометрическое не более чем на 5-7 %, в течение 2 часов при температуре не ниже 350 °C.

Список литературы

1. Дьяченко А.Н. Галогенаммонийная технология переработки металлургических шлаков // Цветные металлы. – 2005. – № 5-6. – С. 71-74
2. Изучение физико-химических закономерностей обескремнивания техногенного сырья в процессе спекания с галогенидами // Отчет о НИР (промежут.): 3.3.1-142-ФИ / ВНИИцветмет; Рук. Теут А.О., Ушаков Н.Н. – Усть-Каменогорск, 2009. – 32 с.

Получено 5.08.10