

ОСВОЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ОЛОВА И СУРЬМЫ В АО «УРАЛЭЛЕКТРОМЕДЬ»

Тимофеев К. Л.^{1,2}, Королев А. А.², Краюхин С. А.¹, Мальцев Г. И.²,
Воинков Р. С.^{1,2}, Шунин В. А.², Сергейченко С. В.², Кокшин А. А.²

¹ НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия

² АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

Аннотация. Проведены работы по выделению товарных сурьмы и олова из полупродуктов свинцового производства. В производстве сурьмы найден способ увеличения ее извлечения в продуктивный раствор при сульфидно-щелочном выщелачивании: применение противоточного (двухстадийного) выщелачивания, а также использование альтернативного реагента – гидросульфида натрия. Оптимизирована технологическая схема обезмеживания и окислительного рафинирования черного свинца, что позволило снизить содержание меди в оловянистых окислах в 6 раз. Для получения товарного продукта, марочного олова О1–О3, предложена технологическая схема переработки Sn–Pb сплава, предусматривающая вакуумную дистилляцию с переводом легколетучих элементов (As, Sb, Pb) в возгоны с последующей конденсацией, а трудно возгоняемых металлов (Fe, Cu) – в кубовый остаток с последующим реагентным рафинированием.

Ключевые слова: олово-свинцовый сплав, вакуумная дистилляция, реагентное рафинирование, медь, железо, сурьма, извлечение, гидросульфид натрия.

Введение

Производство свинца предусматривает несколько стадий, в основном пирометаллургических, для комплексной переработки черного металла с целью последовательного удаления примесей – меди, олова, сурьмы, мышьяка, серебра, золота, цинка, висмута. Многие ценные примеси в черном свинце при рафинировании могут быть извлечены в товарные продукты.

В филиале «Производство сплавов цветных металлов» (ПСЦМ) АО «Уралэлектромедь» производят рафинированный свинец, перерабатывая карбонизированные кеки сернокислого выщелачивания вельц-оксидов цинковых предприятий, пыли медеплавильного производства и силикатный шлак от производства драгоценных металлов из медеэлектролитного шлама. Олово и сурьму извлекают из черного свинца в виде разделяемых по составу оксидов на стадии окислительного рафинирования свинца. После стадийальной переплавки оксидов образуется полиметаллический Sn–Pb сплав сложного состава в количестве 400–500 т/год и Sb–Pb концентрат в количестве 1000–1100 т/год, содержащие помимо олова, сурьмы и свинца примеси меди, железа и мышьяка.

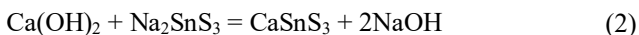
Цель настоящей работы заключается в создании оптимального способа переработки Sn–Pb сплава для получения товарного продукта – марочного олова О1–О3 (содержание Sn $\geq$ 98,5 %), и разработке способов увеличения извлечения сурьмы при сульфидно-щелочном выщелачивании.

Исследования по извлечению сурьмы

Вскрытие первичного Sb–Pb кека, образующегося после сульфидно-щелочного выщелачивания Sb–Pb концентрата) состава, %: 14,6–26,2 Sb; 1,9–2,9 Sn; 0,7–1,4 As; 10,4–15,2 Pb, – осуществляли путем выщелачивания едким натром и сульфидом натрия в различных вариантах. В частности, реакция взаимодействия триоксида сурьмы с сульфидом натрия представлена уравнением (1).



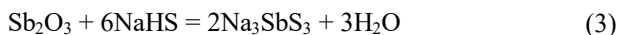
Одностадийное выщелачивание 892 кг Sb–Pb кека (26,2 % Sb) осуществляли при непрерывном перемешивании в течение 2 ч и температуре 95–98 °С в растворе со следующим соотношением компонентов: 2 м³ отработанного электролита, 2 м³ технической воды, с добавлением 400 кг Na₂S и 30 кг Ca(OH)₂. Введение извести необходимо для снижения содержания олова в жидкой фазе, осаждаемого по реакции (2).



Полученную после выщелачивания пульпу фильтровали на фильтр-прессе. В результате извлечение сурьмы в раствор составило ~75 %, а ее концентрация в фильтрате достигла значения 38,3 г/дм³.

С целью улучшения показателей процесса вскрытия исходного сырья опробовано *противоточное двухстадийное выщелачивание* с распределением загрузки сульфида натрия по стадиям № 1 и № 2 (рис. 1). На *первой стадии* выщелачивают первичный Sb–Pb кек в 2 м³ отработанного электролита со 100 кг Na₂S с последующей фильтрацией пульпы через фильтр-пресс. На *второй стадии* проводят обработку отмытого Sb–Pb концентрата раствором от выщелачивания Sb–Pb кека с дозагрузкой 300 кг Na₂S. После фильтрации пульпы полученный раствор перерабатывали по существующей технологии. Сквозное извлечение сурьмы в раствор по двум стадиям выщелачивания составило 86,1 %.

Гидросульфид натрия является более дешевой альтернативой сульфиду натрия при вскрытии сурьмянистого сырья: стоимость первого – около 115 руб./кг, второго – около 350 руб./кг. Реакция взаимодействия триоксида сурьмы с гидросульфидом натрия представлена уравнением (3).



Обработку 715–927 кг Sb–Pb концентрата проводили при непрерывном перемешивании в течение 2 ч и температуре 90–98 °С в растворе со следующим соотношением компонентов: $\leq$ 2 м³ отработанного электролита, 50 дм³ 46 %-ного раствора NaOH, с добавлением 400 кг NaHS и 20–50 кг Ca(OH)₂.

После выщелачивания проводили фильтрацию пульпы на фильтр-прессе, направляя фильтрат на электроэкстракцию. По результатам 20 экспериментов по выщелачиванию 0,72–0,93 т Sb-полупродукта (42–55 % Sb) концентрация сурьмы в растворе, в зависимости от объема отработанного электролита, составила 38,9–83,7 г/дм³ при среднем извлечении 84,6 % (табл. 1).

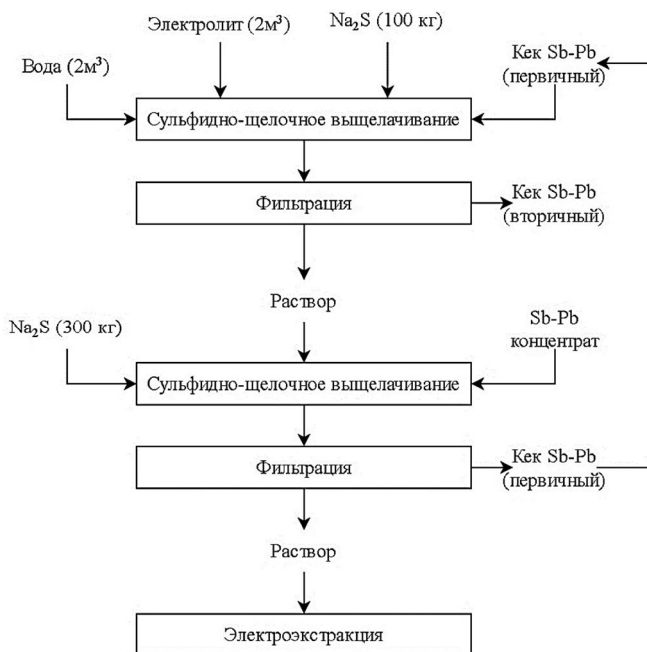


Рис. 1. Схема двухстадийного выщелачивания сурьмы

Т а б л и ц а 1

Выщелачивание Sb–Pb кека и Sb–Pb концентрата сульфидом натрия

Число стадий / стадия	Ca(OH) ₂ , кг	Na ₂ S, кг	Компоненты раствора: электролит / вода / фильтрат, м ³	Sb–Pb кек / Sb–Pb концентрат		Концентрация Sb в растворе, г/дм ³	Извлечение Sb в растворе, %
				Масса, т	Содержание Sb, %		
1/1	30	400	2/2/0	0,55/0	26,4/0	38,3	75,7
2/1	30	100	2/2/0	0,65/0	14,6/0	13,4	86,1
2/2	30	300	0/0/4	0/0,71	0/39,6	48,3	

В последующих 22 опытах по выщелачиванию 0,72–0,86 т Sb–Pb концентрата (42–54 % Sb) со сниженной загрузкой NaHS (350 кг) и объемом щелочи 0–0,15 м³, концентрация сурьмы в растворе, в зависимости от объема отработанного электролита, составила 40,7–68,3 г/дм³ при среднем извлечении 80,1 % (табл. 2).

Таблица 2

Выщелачивание Sb–Pb концентрата гидросульфидом натрия

Число опытов	Объем щелочи, м ³	NaHS, кг	Объем отработанного электролита, м ³	Sb–Pb концентрат		Сурьма в фильтрате, г/дм ³	Извлечение Sb, %
				Масса, т	Sb, %		
20	0,05	400	0–2	0,72–0,93	42–55	38,9–83,7	84,6
22	0–0,15	350	0–2	0,72–0,86	42–54	40,7–68,3	80,1

Произведен сравнительный анализ экономической эффективности и технико-экономических показателей при использовании гидросульфида натрия вместо сульфида натрия: снижение годовых затрат составит от 68,5 до 73,3 млн руб. Затраты на реагенты с загрузкой 400 кг Na₂S и 400/350 кг NaHS при выпуске 1 кг марочной сурьмы составят, руб.: 1393,4 и 664,5/645,5, соответственно. При использовании 350/400 кг гидросульфида натрия извлечение сурьмы при выщелачивании составит 80,1/84,6 %; экономический эффект при замене Na₂S на NaHS составит 15,9–17,3 млн руб./год.

В дальнейшем предполагается проведение работы по оптимизации расхода гидросульфида натрия, изучению механизма выщелачивания, объясняющего более высокие показатели извлечения, а также оценке возможности работы с данным реагентом по двустадийной схеме.

Исследования по получению сурьмы

Для получения марочного олова при переработке оловосодержащего сырья и промежуточных продуктов предусмотрено использование вакуумной дистилляции и реагентного рафинирования. Однако, предварительно необходимо извлечь примесную медь, которая значительно снижает извлечение целевого металла в товарный продукт.

Опробованы несколько вариантов обезмеживания Sn-содержащих промпродуктов, одним из которых является *обезмеживание и окислительное рафинирование черного свинца в отдельных котлах*.

Проведена плавка с рафинированием черного свинца от Cu и Sn, As и Sb в отдельных рафинировочных котлах. В первом котле при грубом обезмеживании ~222 т черного свинца получено ~61 т шликера, в который перешло 89 % Cu, 40 % Sn, 17 % Pb (табл. 3). Во втором котле проведено тонкое обезмеживание черного свинца до остаточного содержания

0,004 % Cu. Получено ~8 т тонкого шликера, содержащего 3,7 % Cu, с извлечением ~ 3 % от массы меди в рафинируемом черновом свинце. В третьем котле проводят окислительное рафинирование обезмеженного свинца от Sn, As, Sb. Вначале освобождаются от олова в присутствии 50 кг NaOH, 150 кг NaNO₃ с продувкой кислородно-воздушной смесью в соотношении 1:1, при температуре 560–630 °С. На поверхности расплава образуются Sn-оксиды в количестве 9,6 т состава, %: 17–38 Sn, 0,005 Cu; остаточное содержание олова в расплаве составляет ~0,05 %. Затем очищают расплав от мышьяка и сурьмы. По окончании процесса рафинирования остаточное содержание примесей в расплаве составило, %: 0,003 Sn и As; 0,003 Sb (табл. 4).

Проведение обезмеживания и окислительного рафинирования черного свинца в отдельных котлах позволяет снизить содержание меди в оловянистых окислах 0,03 до 0,005 %, т. е. в шесть раз, по сравнению со стандартной двустадийной операцией обезмеживания.

Таблица 3

**Состав продуктов рафинирования черного свинца,
усредненные штатные плавки / плавка в отдельных котлах**

Название	Масса, т	Pb, %	Cu, %	Sn, %	As, %	Sb, %
<i>Загружено</i>						
Свинец черновой	– / 221,7	79,6	4,3	3,4	5,5	3,6
<i>Получено</i>						
Смягченный свинец	– / 114,5	– / 96,4	– / 0,004	– / 0,0004	– / 0	– / 0,002
Шликер грубый	– / 60,7	36,2 / 48,6	21,4 / 14,2	6,2 / 5,0	21,6 / 18,9	2,7 / 3,0
Шликер тонкий	– / 8,3	– / 64,3	– / 3,7	– / 15,2	– / 9,6	– / 3,4
Оксиды оловянистые	– / 9,6	49,1 / 34,8	0,03 / 0,005	18,0 / 27,6	9,1 / 2,9	7,5 / 3,6
Плав сурьмянистый	– / 28,7	68,0 / 67,8	0,02 / 0,013	0,6 / 1,4	6,1 / 4,3	16,1 / 22,1

Т а б л и ц а 4

**Степень извлечения в продукты рафинирования черного свинца,
усредненные штатные плавки / плавка в отдельных котлах**

Название	Pb, %	Cu, %	Sn, %	As, %	Sb, %
Шликер грубый	13,0 / 16,6	90–100 / 89	49,8 / 40,2	100 / 92,7	22,1 / 19,9
Оксиды оловянистые	1,9 / 2,4	4,2 / 0,01	66,3 / 67,6	17,4 / 16,3	9,5 / 5,1
Плав сурьмянистый	6,3 / 14,0	10,9 / 0,04	6,5 / 13,1	83,6 / 71,8	76,7 / 93,9

Для получения товарного продукта, марочного олова О1–О3 (содержание $\text{Sn} \geq 98,5 \%$), для переработки Sn–Pb сплава предложена технологическая схема, предусматривающая вакуумную дистилляцию с переводом легколетучих элементов (As, Sb, Pb) в возгоны с последующей конденсацией, а трудно возгоняемых металлов (Fe, Cu) – в кубовый остаток (КО); последующее реагентное рафинирование КО от нелетучих примесей (Cu, Fe), а также остатков сурьмы, свинца и мышьяка (рис. 2).

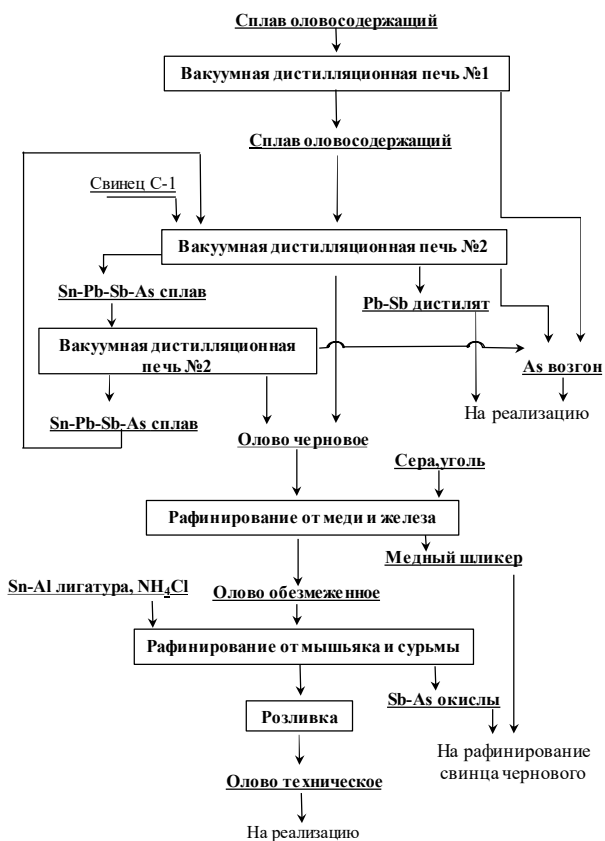


Рис. 2. Схема получения технического олова

Образующиеся отходы мышьяка и Sb–Pb дистилляты реализуются как готовая продукция либо утилизируются в производственном цикле получения свинца. Медный шликер и Sb–As окислы возвращаются на рафинирование черного свинца. Для промышленной вакуумной дистилляции Sn–Pb сплава выбрана печь производительностью 700–1000 т/год с возможностью проведения дистилляции в две ступени: удаление As и очистка

от Pb, Sb. Для рафинирования предлагается использовать стандартные котлы емкостью на 10 т, обогреваемые газом.

Экономический эффект от переработки Sn–Pb сплава (~50,8 % Sn) вакуумной дистилляцией с последующим реагентным рафинированием в количестве ~480 т/год может составить ~39 млн руб./год (~ 235 т/год марочного олова О1–О3).

Заключение

В соответствии с проведенными работами по выделению товарных сурьмы и олова из полупродуктов свинцового производства были достигнуты следующие результаты:

1) за счет использования реагента гидросульфида натрия улучшены показатели извлечения сурьмы при сульфидно-щелочном выщелачивании Sb–Pb концентрата с 70–75 до 85 %;

2) на основании полученных экспериментальных данных разработан технологический регламент по переработке Sn–Pb сплава с получением технического олова и рекуперацией образующихся промпродуктов и отходов; в качестве агрегата для вакуумной дистилляции выбрана печь с раздельным получением As/Sb–Pb конденсатов состава, %: As (94,2–98,3)/(2,0–5,2), Sb (0,8–2,0)/(5,1–14,5), Pb <0,1/(78,9–86,4).

УДК 669.712.1

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ – ПСЕВДОБЕМИТА

Алексеев К. Д., Шопперт А. А., Логинова И. В.

Уральский Федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия
e-mail: kostya.alekseev94@mail.ru

Аннотация. В лабораторных условиях с целью получения псевдобемита для использования его в процессе декомпозиции были проведены исследования с помощью автоклавной обработки гидроксида алюминия с добавлением бикарбоната натрия. Объектом исследования был производственный гидроксид алюминия Богословского алюминиевого завода, г. Краснотурынск.

Ключевые слова: псевдобемит, декомпозиция, гидроксид алюминия, автоклавная обработка, бикарбонат натрия.

Производство алюминия развивается исключительно быстрыми темпами, что объясняется, прежде всего, его ценными свойствами (малая плотность, высокая электропроводность, пластичность и устойчивость