

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 67, №2-3, 2014 Chemical Journal of Armenia

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.3.054.82

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ШЛАКОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**С. А. САГАРУНЯН*, А. Г. АРУСТАМЯН, Э. С. АГАМЯН,
Э. М. НАЗАРЯН и А. С. САГАРУНЯН**

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения

Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., д. 10

Факс: (37410)231275 E-mail: ionx @sci.am

Поступило 12 VII 2013

Проведена переработка шлаков медеплавильного производства каустической содой пиро- и гидрометаллургическими способами. Показано, что при переработке указанных шлаков каустической содой при температуре, близкой к температуре ее плавления, и выщелачиванием полученного спека получают разбавленный щелочно-кремнеземистый раствор и твердый концентрат коричневого цвета, который может являться хорошим сырьем для производства стали; его также можно использовать в качестве наполнителя и пигмента.

Установлено, что полученный на первой стадии концентрат при температуре 60-70°C взаимодействует с минеральными кислотами, в результате чего содержащиеся в нем металлы, в основном, переходят в раствор в виде солей соответствующих кислот, которые по известной технологии подвергают переработке. Полученный при этом твердый остаток, в котором в основном содержится гель кремниевой кислоты, перерабатывают щелочно-кремнеземистым раствором, полученным при обогащении шлаков. При этом образуется концентрированный щелочно-кремнеземистый раствор, из которого получают силикаты различных металлов, кремнезем и др., а из обогащенной драгоценными металлами твердой фазы по существующей технологии получают золото и серебро.

Разработана безотходная технология комплексной переработки шлаков медеплавильного производства.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

Известно, что в производстве черновой меди образуется большое количество шлаковых отвалов, в которых содержится много ценных компонентов, таких, как железо, медь, цинк, золото, серебро и другие. Из-за отсутствия совершенной энергетически и экологически выгодной технологии переработка указанных шлаков не проводится; они выбрасываются, загрязняя природу. При этом теряются вышеуказанные ценные вещества.

Предложен способ переработки медьсодержащих шлаков, включающий плавку их с кальцинированной содой в количестве 5-20 и ~5% активированного угля (восстановитель) от массы исходного шлака [1]. Полученный расплав выдерживают в течение 2-4 ч при температуре 1200-1300°C. При этом получается сплав в количестве, равном ~10% от массы шлака, содержащий ~84% железа, ~6% меди и 4% кремния. Полученный силикатный шлам, содержащий до 0.01% меди и 0.5-0.7% железа, проявляет вяжущие свойства. Несмотря на то, что способ позволяет из шлака извлекать медь и железо по безотходной технологии, однако он имеет существенные недостатки, ограничивающие его внедрение, а именно, процесс ведут при высокой температуре и длительном времени выдержки, что экологически и экономически не выгодно. Полученный медьсодержащий чугун не пригоден для применения, а его переработка затруднительна; кроме этого, из шлака не извлекаются такие ценные компоненты, как цинк, золото, серебро и др., а полученное вяжущее является низкокачественным, имеет ограниченное применение.

Известен также способ комплексной переработки шлаков медеплавильного производства, включающий многостадийную плавку шихты, состоящую из исходного шлака, избыточного количества восстановителя (кокса) и извести [2]. Процесс плавки проводят при 1320-1350°C в течение одного часа. После первой стадии переработки обедненный шлам сливают, а в расплавленный медно-железистый сплав вводят исходный шлак при сохранении соотношения: исходный шлак:медно-железистый сплав = $(3\div 5) : 1$. После завершения процесса опять обедненный шлам сливают. Процесс плавки повторяют 5-6 раз до достижения содержания меди, равного 15-18%. Обедненные шламы со всех стадий плавки объединяют и подвергают карботермическому восстановлению. Получают безмедистый чугун, содержащий до 95% железа, и отвальный шлам, содержащий до 7% железа, менее 0.1% меди, пригодный для получения шлаковаты и цемента.

Несмотря на то, что этот способ является безотходным, позволяет получать кондиционные товарные продукты, однако он тоже имеет некоторые существенные недостатки, а именно, процесс ведут при высоких температурах, что экономически и экологически не выгодно, полученный отвальный шлам не является ценным материалом для получения

шлаковаты и цемента, из шлака не извлекаются такие ценные вещества, как цинк, золото, серебро и др.

Известен также способ утилизации шлака медеплавильного производства, при котором навеску шлака смешивают с фтористым кальцием в количестве, равном 10% от веса шлака, измельчают до размеров частиц 0.1 мм. Полученную смесь смешивают с 100% серной кислотой в количестве, рассчитанном 70 г на 100 г шлака, и спекают при температуре 320⁰С в течение 20-60 мин. Полученную массу выщелачивают водой. В водную фазу переходят сульфаты металлов: железа, меди, цинка, магния, алюминия и других [3].

Несмотря на то, что предложенный способ переработки шлака проводится при сравнительно низких температурах и при этом решаются некоторые экологические задачи, однако он имеет недостатки, ограничивающие его внедрение. Эти недостатки следующие:

- процесс переработки ведется в агрессивной среде, в присутствии двух кислот: серной и образующейся в процессе фтористоводородной кислоты;
- в итоге переработки получают растворы сульфатов полиметаллов, переработка которых затруднительна;
- из шлака не извлекаются такие ценные компоненты, как золото и серебро.

Целью настоящей работы является проведение комплексной переработки шлаков медеплавильного производства, позволяющее извлекать из них основные ценные компоненты, такие, как медь, железо, цинк, свинец, золото, серебро, кремнезем и др., по экологически чистой, экономически выгодной технологии, снизить расход потребляемых реагентов, а также уменьшить количество вторичных шлаков.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Из шлака Алавердского медеплавильного производства взята проба (табл. 1).

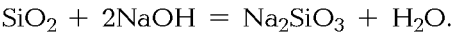
Таблица 1

Содержание компонентов в шлаке

Массовый процент									$г \cdot м^{-1}$	
Cu	S	SiO ₂	CaO	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	Zn	Pb	Au	Ag
0.41	1.90	37.48	2.80	46.0	1.70	7.70	0.83	0.62	0.196	2.215

Рентгенофазовый анализ шлака показал, что в нем отсутствует кристаллическая фаза. Из указанного шлака, измельченного до величины частиц -0.1 мм, и каустической соды была приготовлена шихта с сохранением соотношения Na₂O : шлак = 1:1. Шихту подвергли спека-

нию при температуре, близкой к температуре плавления каустической соды (315-325°C) в течение 40 мин. [4]. При этом часть кремнезема, содержащегося в шлаке, вступает в реакцию с содой и переходит в раствор в виде разбавленного щелочно-кремнеземистого раствора. В этом процессе протекает следующая реакция:



После охлаждения полученного спека его выщелачивали водой при комнатной температуре. Выход SiO_2 в раствор составил 30% от его содержания в исходном шлаке. При увеличении указанного соотношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{шлак} = 1.2:1$ и выше извлечение кремнезема в жидкую фазу достигает до 40% и выше. При этом содержание Fe_2O_3 в концентрате достигает до 54 масс.%. После выщелачивания спека содержание компонентов в промытом концентрате приведено в табл. 2.

Рентгеноструктурный анализ полученного концентрата показал, что его кристаллическая решетка имеет аморфную структуру. Он имеет коричневатый цвет (цвет охры), хорошо растворим в минеральных кислотах, особенно в соляной кислоте.

Таблица 2

Содержание компонентов в концентрате

Массовый процент									$z \cdot m^{-1}$	
Cu	SO_4^{--}	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	Zn	Pb	Au	Ag
0.48	4.5	22.5	3.3	54.0	2.0	9.0	1.0	0.7	0.23	2.6

Исходя из вышеизложенного пришли к выводу, что полученный концентрат можно использовать в качестве сырья для производства стали, употреблять в качестве основного компонента краски коричневого цвета (цвета охры), а также использовать в качестве наполнителя.

Разработан также способ переработки полученного концентрата. По этому способу сначала из концентрата выщелачивают медь 10% раствором гидроксида аммония. Полученную при этом пульпу выдерживают в течение двух суток, после чего фильтруют, осадок промывают, промывные воды смешивают с фильтратом. При этом ~90% меди, содержащейся в концентрате, переходит в раствор в виде комплекс-иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ по следующей реакции:



С целью увеличения концентрации медного комплекса в растворе после первой стадии выщелачивания меди в этот же раствор добавляют необходимое количество гидроксида аммония для растворения новой порции меди.

Процесс выщелачивания меди повторяют до получения необходимой концентрации, затем раствор выводят из процесса и подвергают переработке.

После выщелачивания меди полученный концентрат обрабатывают минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) в количестве, необходимом для растворения всех металлов, которые содержатся в концентрате. Процесс переработки проводят при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании в течение одного часа. По окончании процесса пульпу декантируют, суспензию фильтруют и промывают. В полученной твердой фазе, в основном, остается гель кремниевой кислоты. Твердую фазу обрабатывают разбавленным щелочно-кремнеземистым раствором, полученным при обогащении шлака [5]. Процесс ведут при $40\text{--}50^\circ\text{C}$. В этом процессе кремниевая кислота растворяется; при этом получается концентрированный раствор, из которого получают девятиводный метасиликат натрия, силикаты различных металлов, кремнезем, каустическую и кальцинированную соду.

После выщелачивания кремнезема обогащенная золотом и серебром твердая фаза, в которой их содержание доходит соответственно ~ 16 и 175 г/т , перерабатывается по известным технологиям, при этом получают товарные продукты золота и серебра.

Из полученных после кислотной обработки растворов солей металлы осаждают при различных рН. Полученные осадки перерабатывают на соответствующие соединения.

Таким образом, разработанные пиро- и гидрометаллургические способы переработки шлаков медеплавильного производства позволяют сделать следующие заключения:

- при переработке шлаков каустической содой получают сырьё для производства железа, пигмента коричневой краски (охры) и наполнителя;
- кислотным разложением полученного концентрата получают раствор солей полиметаллов (и др.) и твердую фазу, содержащую в основном кремниевую кислоту. Переработкой твердой фазы щелочным раствором, полученным при обогащении шлаков, получают щелочно-кремнеземистый раствор, который перерабатывают на соединения кремнезема, каустическую или кальцинированную соду, а обогащенный золотом и серебром ~ 80 раз концентрат известными способами перерабатывают, получая драгоценные металлы;
- разработанная технология проверена в условиях опытного производства;
- планируется организация производства отдельного получения всех металлов и соединений кремнезема, находящихся в раство-

рах, что позволит достичь значительного экономического эффекта при переработке руды;

- разработанная технология обеспечивает создание безотходной технологии, что приведет к улучшению экологической обстановки, кроме того, позволит достичь значительного экономического эффекта от переработки компонентов, содержащихся в концентрате.

При внедрении обоих методов увеличится количество используемых шлаков, поэтому возникает необходимость использования не только вновь образовавшихся, но и накопившихся в течение многих лет твёрдых отходов, что приведет к существенному улучшению экологической обстановки.

ՊՂՆՁԱՏԱՄԱՆ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԽԱՐԱՄՆԵՐԻ ՆԱԽԱԽԻՐ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄ

**Ս. Ա. ՍԱՏԱՐՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ, Է. Ս. ԱՂԱՄՅԱՆ,
Է. Մ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ՍԱՏԱՐՈՒՆՅԱՆ**

Պղնձահալման արտադրության խարամները մշակվել են երկվուլ՝ ջերմային և հիդրոմետաղագործական եղանակներով:

Կատարված հետազոտությունների արդյունքների հիման վրա ցույց է տրվել, որ նշված խարամը կառուցվել սողայով, սողայի հալման ջերմաստիճանի մոտ ջերմաստիճանային տիրույթում ենթարկում են եռակարման և ստացված եռակարվածքի լուծազատման, այդ դեպքում սխիկահողը մասամբ անցնում է լուծույթ, ստանում են նոսր հիմնասխիկահողային լուծույթ և խարամում պարունակվող մետաղներով հարստացած շագանակագույն պինդ ֆազ, որը կարող է ծառայել որպես պողպատի արտադրության հումք, որպես պիգմենտ և լցանյութ:

Ցույց է տրվել նաև, որ այդ պրոցեսում առաջացած խտանյութը 60-70°C ջերմաստիճանային միջակայքում հեշտությամբ փոխադրեցության մեջ է մտնում հանքային թթուների հետ՝ առաջացնելով նրա մեջ գտնվող մետաղների մեծ մասի համապատասխան աղի լուծույթներ, որոնցից պինդ ֆազը անջատելուց հետո գոյություն ունեցող եղանակներով ենթարկում են վերամշակման: Անջատված պինդ ֆազը, որի մեջ հիմնականում պարունակվում է սխիկաթթվի դոնորը, վերամշակում են խարամի հարստացման պրոցեսում ստացված նոսր հիմնասխիկահողային լուծույթով: Այդ պրոցեսում սխիկաթթվի դոնորը լուծվում է՝ առաջացնելով խիտ հիմնասխիկահողային լուծույթ, որը անջատում են պինդ նստվածքից և գոյություն ունեցող եղանակներով վերամշակում տարբեր մետաղների սխիկատների, սխիկահողի և այլն: Անջատված պինդ ֆազը, որը հարստացած է թանկարժեք մետաղներով, վերամշակում են գոյություն ունեցող եղանակներով, ստանում ոսկի և արծաթ:

Կատարված հետազոտությունների արդյունքների հիման վրա մշակվել է պղնձահալման արտադրության խարամների վերամշակման անթափոն տեխնոլոգիա:

EXPLOITATION OF SLAG COMPLEX PROCESSING TECHNOLOGY (IN COPPER SMELTING PRODUCTION) AND DEVELOPMENT OF PROPER TECHNOLOGIES

**S. A. SAHARUNYAN, A. G. ARUSTAMYAN, E. S. AGAMYAN,
E. M. NAZARYAN and A. S. SAHARUNYAN**

M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, Argutyan Str., District 2, Yerevan, 0051, Armenia
Fax 374 (10) 231275, Email: ionx@sci.am

The slag of copper smelting production was reprocessed in two steps by thermo and hydrometallurgical methods.

The results of researches showed that during processing the slag with caustic soda at a temperature close to its melting temperature, and while leaching the obtained cement the dilute siliceous alkaline solution and a solid concentrate of brown color are obtained. The latter can be a good raw material for steel production. It can also be used as filler and pigment.

It is also shown that the concentrate obtained during the first step at a temperature of 60-70°C was reacted with mineral acids, whereby metals contained therein mainly changed into solution in the form of salts of the corresponding acids, which were reprocessed by the known technology. The obtained solid residue, which contained mainly silicic acid gel, was reprocessed by siliceous alkaline solution obtained by enriching the slag. Thus a concentrated siliceous alkaline solution was formed, from which silicates of various metals, silica, etc. were prepared, and using the existing technologies, gold and silver were obtained out of solid phase enriched by precious metals.

Non-waste technology of complex reprocessing of copper slag production on the basis of carried researches has been developed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] SU 1321766 A1 // C22B15/06, 07.07.1987.
- [2] RU 2195508 C1 // C22B7/04, 27.12.2002.
- [3] RU 2188245 C1 // C22B7/04, 27.02.2001
- [4] Արձույտ №2725A // Արդյունաբերական սեփականության պաշտոնական տեղեկագիր. 25.03.13.
- [5] Արձույտ №2727A // Արդյունաբերական սեփականության պաշտոնական տեղեկագիր. 25.03.13.