

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»**

На правах рукописи

РОГОВ Сергей Иванович

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
СЕРЕБРА ИЗ СЕРЕБРЯНО – ЦИНКОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ СВИНЕЦ, ДВУХСТАДИЙНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ПЛАВКОЙ**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Л.С. Стрижко

Москва 2015

Введение.....	5
Глава 1 Современное состояние базы отходов и существующие технологии их переработки	10
1.1 Состояние базы отходов вторичных благородных и цветных металлов и их классификация.....	10
1.2 Анализ способов металлургической переработки вторичного сырья благородных и цветных металлов	15
1.2.1 Подготовка вторичного сырья к переработке.....	15
1.2.2 Пирометаллургические способы переработки вторичного сырья....	17
1.2.3 Гидрометаллургические способы переработки вторичного сырья ..	28
1.3 Практика зарубежных и отечественных заводов работающих по различным схемам	37
1.4 Цель, обоснование и выбор процессов переработки вторичного сырья – аккумуляторного лома.....	41
Глава 2 Исследование и разработка технологии извлечения серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, восстановительной плавкой	44
2.1 Методика исследований и используемые приборы	44
2.2 Обоснование применения восстановительной плавки при извлечении серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец	44
2.3 Характеристика серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец	45
2.4 Разделка и подготовка аккумуляторов к плавке	47
2.5 Теоретические предпосылки создания технологии переработки серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец восстановительной плавкой	50
2.6 Изучение влияния технологических параметров на плавку аккумуляторов в восстановительной атмосфере	59

2.6.1 Исследование влияния продолжительности плавки на изменение содержания компонентов в черновом серебре	61
2.6.2 Исследование причин потерь серебра при восстановительной плавке	63
2.6.3 Влияние различных способов подачи восстановителя на процесс плавки.....	65
Глава 3 Исследование и разработка технологии извлечения серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, окислительной плавкой	67
3.1 Теоретические предпосылки создания технологии переработки серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, окислительной плавкой	67
3.2 Изучение влияния технологических параметров при плавке аккумуляторов в окислительной атмосфере	71
3.2.1 Изучение поведения различных соединений свинца в присутствии металлического цинка в процессе плавки	72
3.2.2 Исследование вязкости шлака на основе оксида цинка	81
3.2.3 Исследование плавки серебряно – цинковых аккумуляторов содержащих свинец на высокоцинковистый содово – силикатный шлак	86
3.2.4 Исследования по изучению влияния продолжительности окислительной плавки на степень удаления примесей.....	88
3.2.5 Влияние продолжительности окислительной плавки на потери серебра.....	90
3.2.6 Исследование по снижению потерь серебра при окислительной плавке	92
3.2.7 Исследование по извлечению серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, окислительной плавкой с отделением цинково - силикатного шлака от расплава на начальной стадии	93

3.2.8 Влияние покровного флюса на потери серебра с отходящими парогазовыми смесями при плавке расплава после отделения цинково – силикатного шлака.....	95
3.2.9 Исследования по изучению влияния скорости охлаждения расплава после удаления цинково-силикатного шлака на изменение содержания компонентов в черновом металле и потери серебра	97
Глава 4 Полупромышленные испытания предложенной технологии и математическая обработка полученных данных	104
4.1 Математическая обработка результатов полупромышленного испытания	112
4.1.1 Условие задания.....	112
4.1.2 Исходные данные.....	112
4.1.3 Вычисляемые функции линейной зависимости	116
4.1.4 Статистическая обработка данных	116
4.1.5 Нахождение видов функций линейной зависимости	119
Выводы.....	125
Список использованной литературы	128
ПРИЛОЖЕНИЕ А. «Акт испытания и внедрения технологии переработки серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец»	136
ПРИЛОЖЕНИЕ А. «Акт по результатам опытно-промышленных испытаний технологии извлечения серебра из серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец».....	139

Введение

Использование вторичного металлосодержащего сырья в мировом производстве металлов неуклонно растет. В России доля вторичных металлов традиционно была сравнительно невелика. Это объясняется в первую очередь наличием в стране мощной минерально – сырьевой базы, дешевых энергоресурсов и отсутствием в связи с этим существенных стимулов к сбору и переработке вторичного сырья.

В последние годы произошло сокращение инвестиций в развитие минерально – сырьевой базы и соответственно уменьшение разведанных запасов. С другой стороны, из-за резкого сокращения арсеналов военной техники скачкообразно увеличилось количество лома и отходов этой техники. Суммарная масса таких отходов приближается к 1 млн. тонн. Они представляют собой потенциальные ресурсы, превосходящие по содержанию полезных компонентов в сотни и тысячи раз природные источники. Особенно это касается вторичного сырья благородных металлов. Необходимо отметить, что себестоимость производства благородных металлов из вторичного сырья в 6 – 10 раз ниже, чем из первичного.

Многотоннажными отходами благородных и цветных тяжелых металлов является лом вышедших из строя щелочных серебряно – цинковых аккумуляторов, широко используемых в военно – промышленном комплексе. В настоящее время такие ломы успешно перерабатывают пирометаллургическими способами.

В последние годы на заводы по переработке вторичных драгоценных металлов стали поступать серебряно – цинковые аккумуляторы, содержащие до 10 – 15 % свинца. Введение свинца взамен серебра в целях экономии не ухудшает электротехнические характеристики аккумуляторов, однако переработка сырья существующими способами невозможна. Это связано с тем, что свинец в процессе плавки, в основном, оставаясь в черновом металле, затрудняет последующий процесс получения серебра электролизом.

Исходя из вышеизложенного, возникает необходимость в создании технологии переработки таких отходов, что позволит вовлечь в переработку вторичное сырьё и решить экономические задачи утилизации серебросодержащего лома в целом.

Цель работы. Научное обоснование и создание технологии переработки лома серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, с регенерацией серебра и тяжелых цветных металлов и получением побочной продукции.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– изучить технологические параметры (продолжительность плавки, расход и различные способы подачи восстановителя) процесса восстановительной и окислительной плавки и выявить причины потери серебра;

– изучить закономерности поведения различных соединений свинца в присутствии металлического цинка в процессе окислительной плавки лома;

– предложить флюс для ошлакования цинка в процессе окислительной плавки, исследовать динамическую вязкость полученного шлака, и определить оптимальные параметры ведения процесса, обеспечивающие ликвационное разделения продуктов с минимальными потерями серебра;

– разработать рентабельную технологию извлечения серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, с последующим проведением опытно–промышленных испытаний на ОАО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов» и ЗАО «ДИЭМ – 21».

Методы исследования: химический рентгеноспектральный микроанализ выполнен на установке «Superprobe – 8100» (Jeol, Япония),

рентгенофазовый анализ выполнен на установке ARL 9900 Workstation IP3600 (Япония).

Химические анализы на содержание цинка, серебра и свинца выполнены на плазменном оптическом эмиссионном спектрометре ICP – OES и с применением атомно – абсорбционного спектрофотометра AA – 7000 (Япония).

Научная новизна работы:

1. Экспериментально выявлены и теоретически обоснованы особенности поведения свинца в присутствии цинка в расплаве черного серебра при окислительной плавке лома с силикатными флюсами проявляющиеся в том, что образовавшиеся оксиды свинца, в частности, силикаты, вступают во взаимодействие с цинком в расплаве и его парами вследствие чего практически не происходит отчистка серебра от свинца.

2. Выявлен эффект повышения качества черного серебра при скоростном охлаждении расплава после отделения цинково – силикатного шлака и повторной его плавки под слоем покровного флюса обусловленный тем, что поглощённый расплавом, при скоростном охлаждении, кислород активно окисляет свинец и способствует его полному удалению в виде легколетучего оксида.

Практическая значимость работы.

1. Разработана принципиально новая технологическая схема переработки серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, двухстадийной плавкой, включающей отделение расплава от шлака после первой стадии с последующим скоростным охлаждением и плавкой охлажденного расплава под слоем покровного флюса с получением, в конечном итоге, товарного продукта содержащего до 96,4 % серебра и с

получением богатых шлаков содержащих цинк и свинец пригодных для дальнейшей переработки

2. Проведены полупромышленные испытания предложенной технологии извлечения серебра из лома серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, объемом 8,9 т, на ОАО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов» и ЗАО «ДИЭМ – 21» с получением товарного продукта, содержащего до 95,3 % серебра. Экономический эффект от применения данной технологии составит 37000 рублей на 1 тонну перерабатываемого материала.

На защиту выносятся:

- результаты исследований поведения компонентов при восстановительной плавке лома серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец;

- полученные закономерности влияния цинка на поведение компонентов при окислительной плавке лома серебряно – цинковых аккумуляторов;

- выявленные закономерности поведения свинца в присутствии металлического цинка в процессе окислительной плавки;

- результаты исследований процесса двухстадийной окислительной плавки со скоростным охлаждением расплава первой стадии и плавки охлажденного расплава под слоем покровного флюса на второй стадии;

- разработанная технология и результаты опытно–промышленных испытаний процесса извлечения серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены:

– на международной научно – практической конференции «Моделирование, идентификация, синтез систем управления» (Украина, 2012 г.);

– на международной научно–технической конференции «II Sciences, Technology and Higher Education» (Вестмаунд, Канада, 2012 г.), «IV International Conference of European Sciences and Technology» (Мюнхен, Германия, 2012 г.).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в периодической печати – 6, из них в журналах, рекомендуемых ВАК – 3, в сборниках тезисов докладов – 3, всего печатных работ – 6.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 141 страницах, содержит 18 таблиц, 35 рисунков и 92 использованных источников.

Глава 1 Современное состояние базы отходов и существующие технологии их переработки

1.1 Состояние базы отходов вторичных благородных и цветных металлов и их классификация

В настоящее время наряду с традиционными видами отходов, содержащих благородные металлы (бытовой и технический лом, шлифовальные порошки, металлургические шлаки и др.) перерабатывают значительные количества вторичных материалов, характеризующихся все возрастающей долей органических полимеров, керамики, стекла и тяжелых цветных металлов (Ni, Co, Sn, Zn, Cu, Pb и др.) [1 – 3]. В целях экономии благородных металлов широко используют их замену в специальных сплавах другими металлами, выпускают изделия с уменьшенной толщиной лакирующих покрытий и резко снижают потребление благородных металлов в электронике (за счет миниатюризации электронных блоков). Таким образом, поступающие в переработку вторичные материалы становятся все более бедными по содержанию благородных металлов, в то время как объем и сложность состава сырья возрастают [4]. В связи с этим в настоящее время проходят проверку и внедряются различные методы обогащения вторичного сырья, а также комплексные пирометаллургические и гидрометаллургические способы переработки полученных концентратов [5, 6].

Зарубежные данные, характеризующие увеличение выпуска изделий, предназначенных для электронной техники и содержащих благородные металлы, свидетельствуют о том, что нанесение их осуществляется напылением порошка или закреплением листового материала. Листовые покрытия могут состоять из чистого серебра, из двойных сплавов серебра с медью, кадмием, палладием, платиной, золотом, а также тройных и четверных сплавов на основе перечисленных выше металлов, никеля и

магния. В покрытиях, полученных напылением, используют следующие композиции: Ag – CdO, Ag – Ni, Ag – Fe, Ag – W, Ag – C, Ag – Mo, Ag – W – C и др. [6].

Известно, что компьютерное оборудование, в значительных количествах содержащее благородные металлы, может использоваться в течение 5 – 20 лет. Так, серия компьютеров IBM 360, введенная в эксплуатацию между 1964 и 1968 гг., использовалась в течение 8 – 12 лет, а мини – компьютеры – порядка 3 лет.

Еще одним источником поступления в переработку вторичных благородных металлов является лом радио – и телекоммуникационных систем. Обычный местный коммутатор, рассчитанный на 3000 линий, содержит не менее 2 млн. контактов. Низкокачественный материал, полученный из лома телекоммуникационных систем, содержит от 100 до 300 г/т серебра, до 35 г/т золота и 30 – 220 г/т палладия, а некоторые выделенные компоненты высококачественного телекоммуникационного скрапа (контакты, разъемы) могут содержать от 6 до 20 кг/т золота.

По существующей за рубежом классификации вторичные материалы, содержащие благородные металлы, делят на 3 группы [8].

Группа 1. Металлические отходы, как правило, на основе меди и ее сплавов с содержанием благородных металлов до 5 %. Сюда относятся отходы прокатки, плакирования и штамповки, в частности такие бракованные детали, как полосы контактов и контактные пружины.

Группа 2. Двух – и многослойные материалы из цветных металлов или сплавов, которые различными способами, например гальванотехническим, плакировкой или вакуумным напылением, покрывают тонким слоем благородных металлов (содержание < 5 %). Часто у бракованных изделий гальванотехнического производства основа имеет большую ценность, чем покрытие.

Группа 3. К этой группе относят транзисторы, заключенные в капсулы из кремний – органических полимеров, платы с печатным монтажом,

содержащие сложные полиэфиры, стеклянное волокно, различные минеральные наполнители, цветные и благородные (золото, серебро, палладий) металлы.

В отечественных публикациях источники вторичного сырья, содержащие драгоценные металлы, предлагается разделить на две группы [4, 6, 7]:

- традиционные (отходы и лом ювелирного производства, отработанные и бракованные платиносодержащие катализаторы, отходы фотоматериалов, лабораторная посуда и др.)

- нетрадиционные (лом и отходы электронной и электротехнической промышленности, содержащие драгоценные, редкие и тяжелые металлы).

Возможна классификация вторичного сырья по содержанию благородных металлов:

- бедное, с содержанием суммы благородных металлов до 10 % (в основном это материалы с неметаллическими носителями, например футеровки печей для производства стекла или материалы с металлическими носителями; контакты, плакированные материалы, отходы обработки изделий из благородных металлов и их сплавов и др.);

- богатое, с содержанием суммы благородных металлов $> 10\%$ (это концентраты и золы, образующиеся как промежуточные продукты при переработке отходов; металлические остатки, образующиеся, например, при производстве электрических контактов; шламы, образующиеся в процессе электролиза; лом аккумуляторов и др.).

Вторичное сырье также классифицируют в зависимости от сферы производства:

- в ювелирной промышленности;
- в химической промышленности;
- в электронной, электрохимической, оборонной и радиопромышленности;
- бытовые отходы.

Об объемах использования благородных металлов в электронике и электротехнике можно судить по следующим цифрам: во второй половине 1980–х гг. в капиталистических странах в электронике и электротехнике использовалось примерно – 10 % золота (до 1200 – 1400 г/т), платины – 7 % (до 190 – 200 г/т), палладия и других платиноидов – 50 %, а также значительное количество серебра [6, 8].

Обычно на переработку поступает лом различного состава, включая полимерные материалы (30 %), тугоплавкие металлы (30 %), керамические материалы и остальные металлы (40 %), в том числе и благородные. Поэтому некоторые компании специализируются на переработке пластиковой «фракции», или алюминиевых корпусов компьютеров, или стальных изделий с покрытием и т. д.

Как показывает практика, при переработке многокомпонентного лома основными извлекаемыми металлами являются – медь, олово, свинец, цинк, никель и благородные металлы.

Одним из вариантов переработки многокомпонентного лома являются технологии, в которых предварительно осуществляется переработка лома механическими способами, с целью получения концентратов основных составляющих компонентов лома – черные, цветные, благородные металлы, пластмассы, стекло. Механические методы переработки основаны на использовании различных физических свойств компонентов. Для получения кондиционных концентратов материала требуется несколько перечисток, а также комбинации различных методов обогащения. Результаты разделения отходов на компоненты зависят от: состава и физические свойств материалов; формы и крупности ценных материалов, составляющих лом и отходы; выбор способов переработки по разнице в плотности, трении, магнитных и электрических свойств, смачиваемости и др..

По целевому назначению в многокомпонентных отходах можно отделить металлическую часть от неметаллической, легкие металлы от тяжелых или одни тяжелые металлы от других

Как правило, металлические концентраты подвергаются электролизу с селективным выделением благородных металлов, свинца и олова – в шлам, меди – на катоде, а цинка никеля и железа в раствор. Из шлама получают металлы в виде твердых продуктов. Отработанный электролит утилизируется путем его цементации с получением цементационного осадка с высоким содержанием никеля, железа и цинкового купороса. Для получения кондиционного концентрата материала обычно требуется несколько перечисток, а иногда комбинации различных методов обогащения [9, 10, 11].

Вторичное сырье, содержащее благородные металлы, накапливается практически на всех стадиях переработки отходов и во всех сферах применения изделий и материалов. В настоящее время в промышленности используется около 96 % от всего потребляемого серебра [12, 13].

Основные виды поставляемого на переработку серебросодержащего сырья включают следующие позиции:

- Серебряно – цинковые и серебряно – кадмиевые аккумуляторы, вышедшие из строя, устаревшие, забракованные – с содержанием серебра 30 – 60 %. В последнее время ряд элементов аккумуляторов выполняют из меди, в частности, это сетки, пластины, токоподводы и др. [14]. Это повышает содержание меди в аккумуляторах до 5 %, цинка до 18 – 42 % и прочих до 7 – 18 %.

Основным компонентом, кроме серебра, в контактах и припоях является цинк и медь, в незначительных количествах олово, кадмий, свинец.

- Металлические композиции содержат серебра до 25 – 50 %. Это новый вид материалов, применяемых в электротехнической промышленности, получаемый методом порошковой металлургии.

- Бромистое серебро (от 10 до 14 % от общего объема) – пастообразное или комкообразное вещество бурого цвета, содержание серебра в нем составляет 35 – 50 %. Его получают от регенерации на кинофотопленочных и фотобумажных из брака, пленок и эмульсий.

– Сернистое серебро (до 2 % от общего объема). Оно представляет собой коричневый или буро – черный пастообразный продукт с содержанием серебра 30 – 60 %. Получается при действии на фиксажные растворы сульфидов или выпаркой.

– Хлористое серебро (до 3 % от общего объема) – представляет собой пастообразную массу с содержанием 25 – 70 % Ag. Образуется при очистке серебросодержащих растворов действием на них реагентов, содержащих хлор. Хлористое серебро получается при обработке фотоматериалов, при производстве зеркал и елочных украшений.

Перечисленные виды отходов составляют около 70 % от всего сырья, поступающего на специализированные перерабатывающие заводы. Значительно меньшую часть составляют прочие отходы – различные типы серебросодержащих катализаторов, изношенные, забракованные металлические изделия на основе серебра, шламы от фиксажных растворов, лом бытового назначения. Анализ ассортимента вторичного сырья показывает, что с каждым годом возрастает количество низкопробных отходов, содержащих 5 – 30 % серебра [15, 16].

Полупродукты от плавки серебросодержащего сырья, а именно, шлаки, содержат до 1 % Ag, пыли – до 2 % Ag, их также можно отнести к специфическому низкопробному сырью. Кроме серебра, в них содержатся практически все ценные компоненты, присутствующие в исходном сырье.

1.2 Анализ способов металлургической переработки вторичного сырья благородных и цветных металлов

1.2.1 Подготовка вторичного сырья к переработке

Перед пиро – или гидрометаллургической переработкой вторичного сырья, содержащего серебро и другие благородные металлы, его в большинстве случаев прессуют. В зависимости от размеров поступающего материала применяют простые пакетировочные прессы. Особенно часто так

подготавливают для дальнейшей переработки материалы, содержащие некоторое количество пластмасс [17]. Обжигу подвергают загрязненные маслом целнометаллические части. Вследствие образования большого количества сажи, углеродсодержащих газов, а иногда и паров соляной кислоты, проводят интенсивную механическую и мокрую очистку отходящих газов, которую часто комбинируют с их дожиганием.

Вторичные отходы цветных и благородных металлов перед пирометаллургической обработкой, как правило, подвергают окислительному обжигу не только из-за наличия загрязненных масел, но и с целью удаления органических составляющих, а также возгонки неблагородных (тяжелых) металлов – мышьяка, свинца, цинка, олова и перевода некоторых металлов в оксидную форму [18].

Обжиг предусматривает нагрев отсортированного лома при температуре 425 °С с целью придания хрупкости пластмассовым деталям для облегчения их последующего измельчения. Сжигание обычно осуществляется во вращающейся обжиговой печи.

Удаление органических веществ является обязательным, так как их присутствие осложняет дальнейшие пирометаллургические операции. В частности, если планируется обработка в дуговой или плазменно – дуговой электропечи, избыточное содержание угля в обрабатываемом материале может вызвать образование кремнистой бронзы или кремнистого железа которые с трудом поддаются химическому растворению. Существует также опасность образования ацетилена в случае контакта шлака с водой после охлаждения.

Сжигание органики осуществляется в две стадии. На установке первичного сжигания происходит пиролиз и испарение большинства органических компонентов, вторая стадия происходит в камере дожигания и предусматривает выдерживание материала в течение достаточного времени при повышенной температуре в условиях максимальной степени окисления с целью обеспечения полного сгорания всех органических компонентов до

образования углекислого газа и воды. Для очистки отходящих газов и улавливания пылей используют рукавные фильтры или скрубберы.

Полученный огарок, как правило, додрабливают, чтобы гомогенизировать смесь и измельчить керамическую основу.

1.2.2 Пирометаллургические способы переработки вторичного сырья

Несмотря на многообразие вторичных серебросодержащих отходов в литературе мало сведений, касающихся их переработки. Многие из традиционных отходов перерабатывают хорошо зарекомендовавшими себя способами. В настоящее время опубликованные литературные данные относятся прежде всего к сравнительно новому виду вторичного сырья – лому отработанной электронной техники. Как правило, эти отходы низкопробны и содержат большое количество металлических и неметаллических включений. Необходимость наиболее полного извлечения серебра, а также тяжелых цветных металлов приводят к созданию технологических схем, сочетающих процессы обогащения, пиро– и гидрометаллургической переработки.

Вторичные многотоннажные отходы серебросодержащего сырья также являются низкопробными, содержащими металлические и неметаллические примеси. Отсюда следует, что технология извлечения серебра из такого сырья включает в качестве основного передела пирометаллургический передел и поэтому является энергоемкой.

Пирометаллургической переработке подвергаются как металлургические сплавы, отработанные катализаторы, аккумуляторы, так и неметаллические отходы – соли серебра, фиксажные шламы, золы, которые зачастую используют для совместной переработки. Серебро в этих отходах находится как в свободном состоянии, так и в составе химических соединений. В зависимости от принятой технологии и вида сырья

используются различные агрегаты. Широкое распространение получили электротермические печи, обеспечивающие простоту в обслуживании и отказ от использования углеродистого топлива – все это является неоспоримым преимуществом плавильных электродуговых печей. Фирма Conptoir – Alemond – Louyot в Австрии и ряд других фирм перерабатывают серебросодержащие отходы в шахтных печах, используя не только золу, но и шлаки от снятия позолоты с различных изделий, и шламы [22]. Однако в этом случае необходимы операции брикетирования или окомкования. Один из крупнейших в мире по производству вторичного серебра завод в Бримсдауне (Англия), используя шахтную печь, также перерабатывает все виды отходов [17]. В нашей стране поступающее сырье после опробования и объединения в партии плавят в дуговой печи. В результате пирометаллургической плавки получают следующие продукты: черновое серебро или облагороженный свинец, шлаки, пыли иногда серебросодержащий штейн [13].

Ряд зарубежных предприятий перерабатывает определенные виды отходов в отражательных печах [23]. Ведутся интересные работы по применению плазменного нагрева для переработки низкопробных серебросодержащих отходов, содержащих тугоплавкие металлы [2 4].

В соответствии с типовой схемой переработки, принятой за рубежом, металлический скрап (слитки, монетный лом, лом ювелирных изделий) направляют сразу на плавку [25]. Эту схему, в частности, используют на заводе в Бримсдауне (Великобритания), где цех, в котором проводят приемную плавку, оборудован индукционными электрическими печами типа Индуктотерм [23]. Здесь установлены 3 опрокидывающиеся печи мощностью по 200 кВт (1 печь емкостью 250 кг и 2 по 500 кг), 4 опрокидывающиеся печи и 2 печи, оборудованные подъемниками, мощностью по 30 кВт (емкость печей 4 – 50 кг). В цехе плавят слитки, скрап, вышедшие из обращения монеты, а также металлические фракции, выделяемые из отходов других типов.

Неметаллический скрап (рудные концентраты, электронный скрап, порошкообразные отходы ювелирных производств и другие гетерогенные материалы) высушивают или обжигают, измельчают до необходимого размера и подвергают грохочению, отделяя металлические частицы, направляемые на плавку. Подмет и различные порошкообразные материалы, поступающие на плавку, смешивают с флюсами и гранулируют. В то же время анодные шламы выщелачивают перед плавкой для удаления селена и меди, которые извлекают попутно. Спек и обезмеженный шлак объединяют и плавят в шахтной печи с добавлением кокса, глета и пирита. Обогащенный кислородом воздух вдувают в нижнюю часть печи через фурмы, и после расплавления шихты, глет восстанавливается до свинца, который растворяет золото, серебро, платину и палладий. После выпуска в копильник расплав разделяют ликвацией на 3 слоя: черновой свинец, медный штейн и шлак. Штейн после дробления, измельчения и обжига обезмеживают, полученный раствор идет на электролитическое выделение меди. Кек выщелачивания, содержащий благородные металлы, возвращают в плавильный цикл.

После плавки на обогащенном дутье полученный черновой свинец поступает на купелирование. Кислород в печь подают на поверхность расплава, в результате свинец окисляется до глета, возвращаемого для повторного использования. Остаток серебра чистотой 96 – 98 %, содержащий небольшие количества золота, платины и палладия, плавят на аноды для электролитического рафинирования. Приведённая типовая схема переработки вторичного сырья может видоизменяться вследствие многообразия видов сырья [23].

При плавке вторичного серебросодержащего сырья применяют следующие флюсы: кальцинированную соду, серу, железо, натриевую селитру, буру, песок, стекло. Эта многокомпонентность шихты определяется разнообразием перерабатываемых отходов. Расход флюсов достигает 100 % и более от массы сырья. Количество добавляемого флюса по примесным металлам определяется расчетом, ориентируясь на получение шлака состава

$\text{Na}(\text{MeO}) \cdot \text{BSiO}_4$, где MeO – оксид металлов – Pb, Ca, Cu, Sn, Fe [19, 26, 27]. Из этой формулы следует, что при уменьшении содержания серебра в сырье возрастает абсолютное количество примесей, а это, в свою очередь, ведет к увеличению расхода флюса. Особенно нежелательно это для плавки при увеличенном содержании меди в отходах. Плавку ведут в электродуговой печи, рабочая температура – 1150–1300 °С, время плавки составляет в среднем – 2 часа [28, 29].

При плавке атмосфера в печи нейтральная, а в случае наличия существенных количеств железа – слабоокислительная. После окончания плавки проводят разливку металлической фазы и шлака. Шлак после охлаждения направляют на заводы цветной металлургии, а металлическую фазу разливают в слитки.

Металл, полученный при плавке во вращающихся печах, сначала подвергают огневому рафинированию, после чего добавляют медный скрап или слитки и проводят плавку на аноды.

Сравнительно недавно за рубежом началось использование высокопроизводительного пирометаллургического оборудования для переработки вторичного сырья благородных металлов, в том числе вращающегося конвертера с верхним дутьем (TBRC), специальных электрических и агломерационных печей, в некоторых случаях применяют подповерхностное вдувание газа [30].

Конвертер TBRC состоит из цилиндрического корпуса с огнеупорной футеровкой. Температура в конвертере достигает 1300°С за счет сжигания смеси газа и кислорода. Этот аппарат может использоваться как для купелирования, так и для плавки, также пригоден для переработки золота – серебряных сплавов, материалов с высоким содержанием металлов платиновой группы и других.

При сравнении типов пирометаллургических агрегатов, используемых при переработке вторичного сырья благородных металлов, отмечено, что конвертер TBRC обуславливает значительное улучшение условий

перемешивания (что увеличивает производительность процесса) и теплопередачи. Это, в свою очередь, увеличивает значения коэффициентов массо– и теплопроводности. Технологическим преимуществом конвертера является снижение потерь благородных металлов и затрат на очистку отходящих газов вследствие резкого сокращения их количества.

Для переработки различных отходов, содержащих благородные металлы, за рубежом применяют также короткобарабанные вращающиеся печи, используемые в производстве вторичного свинца, и электропечи с погружными электродами, разработанные фирмой «Энгельхард» (США) для замены отражательных и шахтных печей [30].

Фирма «Бритэниэ Рифайнд Металз» (Великобритания) установила печь емкостью 3 тонны для извлечения серебра из серебро – свинцовых сплавов [31]. Процесс плавки ведется при вдувании в расплав вместо воздуха кислорода, что увеличивает скорость окисления свинца и выведения его в шлак. При чистоте получаемого серебра свыше 90 % данный процесс по сравнению со старым позволил уменьшить расход энергии на 20 %.

Одной из проблем в технологии извлечения вторичных благородных металлов является обработка серебряных материалов, содержащих кадмий, свинец и цинк. Для этого сырья фирмой «Энгельгард» (США) разработан вакуумный метод дистилляции. Сплав подвергают индукционной плавке в вакуумной камере и выдерживают при контролируемой температуре и умеренном вакууме. Кадмий и некоторое количество цинка дистиллируются из расплава и скапливаются в виде частично агломерированного металлического порошка. Получают практически не содержащий кадмия сплав серебра, а сплав кадмий – цинк можно использовать повторно [30].

При плавке солей (из отработанных фиксажных растворов) – галогенидов и сульфида серебра происходит полное отделение серебра, при этом достигается низкое содержание серебра в шлаке – 0,3 – 0,4 %. Преимуществом данного способа переработки является дешевизна флюсов –

сода, бура железо. К недостаткам следует отнести большие потери брома со шлаком [32].

Основные сложности при плавке определяют такие виды сырья как низкопробные медно – серебряные сплавы, катализаторы, серебряно – цинковые аккумуляторы, содержащие медь, а также композитные материалы, содержащие тугоплавкие металлы.

Одним из самых сложных по переработке пирометаллургическим методом являются низкопробные Ag – Cu сплавы с содержанием от 5 до 35 – 40 % серебра.

Разделение Cu и Ag теоретически можно вести путем окисления меди с ошлакованием. В качестве окислителя может быть использована натриевая селитра. Однако близость свойств этих металлов не позволяет провести полное их разделение, к тому же необходим большой избыток окислителя, что приводит к экономической нецелесообразности процесса [32].

Применение в качестве окислителя кислорода для продувки металла возможно лишь для удаления из отходов цинка и кадмия [30]. Как отмечают авторы [30], процесс следует вести при тщательном контроле температуры и подачи кислорода, чтобы избежать нежелательности окисления меди, так как это определяет величину потерь серебра со шлаком.

В настоящее время известен пирометаллургический способ разделения меди и серебра в присутствии свинца [33], однако расход свинца при отделении меди значительно возрастает, к тому же сам процесс не отвечает современным требованиям по охране окружающей среды из-за токсичности [83].

Все более возрастающий объем низкопробного серебряного сырья, содержащего медь, и практическое отсутствие рационального способа его переработки пирометаллургическими методами, выдвигают проблему изыскания других способов переработки данных отходов. Существующая схема переработки также не решает проблему полного извлечения меди непосредственно на одном предприятии.

В настоящее время состав аккумуляторного лома становится более разнообразным. Кроме основных компонентов электродов – цинка и серебра, в состав вводят дополнительно до 10% меди и 10% свинца с целью экономии используемого серебра. При этом емкость аккумуляторов не снижается, но усложняется технология вывода примесных металлов, которые влияют на качество серебряных анодов, снижая содержание серебра в конечном продукте. В работе [69] показано, что проблему можно решить, проводя более тщательную разборку отходов и создав необходимые технологические условия (температура и время обжига, состав флюсов) пирометаллургического ошлакования цветных металлов при плавке низкопробного лома. Для снижения расхода флюсов предложено плавку проводить с продувкой расплава воздухом. Лабораторные исследования показали, что при плавке низкопробного лома содержание серебра в металле достигает 80 – 82 %.

Кроме того в работах [34, 35] рекомендуют плавку вести при комбинации восстановительного процесса в шахтной печи с окислительным процессом в отражательной купеляционной печи или конвертере. На втором этапе (купелирования) используют свойство серебра и других благородных металлов не окисляться в расплавленном состоянии в присутствии кислорода, в то время как неблагородные примеси, такие как Zn, Sn, Pb, Ni, Fe, Cd, окисляются и при температуре 1000 – 1100 °C удаляются из расплава. В донном продукте получают черновое серебро, содержащее другие благородные металлы и до 1 % Cu. Расплав выливают в изложницы, выплавляют аноды, которые подвергают электролитическому рафинированию с целью получения аффинированного серебра. Другие благородные металлы переходят в шлам, откуда их извлекают известными способами. [9 – 11].

Оксиды неблагородных металлов восстанавливают в шахтной печи, на плавку добавляют шлаки, пыли и осадки химических процессов. Восстановительная атмосфера в шахтной печи обеспечивается добавкой коксика.

Состав шлака поддерживают и контролируют таким образом, чтобы получить жидкотекучие шлаки, что, в свою очередь, обеспечивает минимальные механические потери серебра со шлаками.

Процесс в целом независим от колебаний состава сырья. Однако для получения невязких шлаков содержание оксидов алюминия и магния в исходном сырье должно быть ограничено, в то время как для многих видов отходов оксид алюминия является основой. Кроме того, необходимо предотвращать образование шпейзы, для этого необходим контроль исходного материала на содержание мышьяка и сурьмы. При усложнении вторичного сырья пирометаллургическая переработка сырья связана с рядом трудностей, в частности, с очисткой отходящих газов, потерями благородных металлов со шлаками, большим расходом флюсов.

Известен способ переработки лома цветных металлов, в частности катодных осадков сложного состава, содержащих свинец и серебро, пирометаллургическим способом в руднотермической печи типа «З – 10МН». Данный способ [70] предполагает проведение плавки в непрерывном режиме с добавлением флюсов (бура, селитра, кварцевый песок) с использованием графитовых электродов и шлака (ошлакованных цветных металлов, входящих в состав лома) в качестве тела нагрева. Разделение серебра и свинца происходит за счет удаления последнего в шлаковую фазу, серебро переходит в пористый материал. Высокий расход электроэнергии и высокая трудоемкость процесса, связанная с необходимостью периодической замены электродов и футеровки печи, являются недостатками этого способа.

Существует способ переработки серебрясодержащих сплавов методом купелирования (окислительное плавление свинца) [71]. Способ заключается в окислительном плавлении обогащенного серебром свинца на поду пламенной печи при температуре выше плавления глета (Pb_3O_4) – 883 °С. Температура ведения процесса составляет 900 – 920 °С. Образующийся глет стекает из печи по наклонному желобу, а серебро остается на поверхности капли в виде бликового серебра. В классическом варианте процесса

купелирования глет просачивается в пористое тело капли, на поверхности капли остается бликовое серебро, часть глета (около 1,5 %) в виде возгонов улетучивается. Однако с повышением температуры до 925 °С потери серебра возрастают уже до 3,65 %. Загрязнение окружающей среды возгонами и недостаточное извлечение серебра являются недостатками такого способа разделения.

Известны способы пиро – и гидрометаллургической переработки твердых продуктов – отходов или промежуточных продуктов основных металлургических, ювелирных и других производств, представляющих интерес и для вторичной металлургии. Предлагается способ переработки цинковых осадков после цементации цианистых растворов, содержащих цинк, свинец и благородные металлы [73]. Сущность способа заключается в обжиге в окислительной атмосфере при температуре 750 – 850 °С в течение 30 – 75 мин, смешивании огарка с флюсующими присадками, содержащими криолит и буру, в количестве, обеспечивающем соотношение исходного материала к флюсующей присадке 1 : 1,0 – 0,5, плавке при температуре 1100 – 1250 °С с выдержкой в течение не менее 1 часа. При этом плавку ведут с перемешиванием в тигле с мешалкой, поверхность, которой имеет покрытие, обеспечивающее повышенную смачиваемость расплавом благородных металлов. Предлагаемый способ обеспечивает возможность переработки цинковых осадков с высокой степенью извлечения благородных металлов в металлический слиток, пригодный для изготовления ювелирных изделий. Состав исходных цинковых осадков, масс. %: Au – 3,5, Ag – 2,2, Zn – 28,0, Pb – 2,0. Извлечение благородных металлов в слиток, %: Au – 99,71, Ag – 93,63. В результате повышения степени ошлаковывания примесей цинка и свинца повышается селективность разделения благородных и тяжелых цветных металлов и обеспечивается чистота конечного продукта.

Известен пирометаллургический способ переработки свинцовых отходов, содержащих благородные и редкие металлы [75]. Способ обеспечивает комплексную переработку свинцовых отходов с получением

веркблея и концентрата редких металлов, из которых благородные и редкие металлы могут быть извлечены известными способами. Испытания показали, что достигается практически полное разделение на два продукта – свинец с благородными металлами в виде веркблея и плав солей, содержащих мышьяк, селен и теллур. Способ включает загрузку исходного материала (пыль, кеки, шламы, съемы), и углеродистого восстановителя в расплав карбонатных щелочных металлов, расплавление шихты и восстановление металлов при температуре 870 – 1050 °С с получением сплава свинца, содержащего благородные металлы, который извлекают из расплава и дополнительной загрузки карбонатов щелочных металлов, новой порции шихты и повторение цикла до достижения в расплаве не менее 18 % мышьяка, 2 – 10 % селена, 2 – 3 % теллура, после чего обогащенный редкими металлами сплав сливают.

При переработки пыли процесса купелирования золота и серебра состава, масс % : Cu – 0,18, Sb – 12,8 – 17,0, As – 4,44, Pb – 32,0 – 46,0, Te – 1,91, S – 3, 8, Se – 1,59 , Au – 5,0 – 140 г/т, Ag – 15365 г/т в свинцовый сплав перешло 100 % золота и 99,9 % серебра. Восстановлено 97,28 % свинца, 78 % сурьмы, селен полностью остался в плаве солей, мышьяк – практически полностью остался в плаве солей.

Оптимизацию процесса свинцовой плавки проводят путем совершенствования второго этапа – купелирования. Процесс заключается во вдувании в расплав кислорода взамен воздуха, что ускоряет окисление свинца и переход его в шлак. В данном продукте получают серебро с содержанием более 99 % при уменьшении расхода электроэнергии на 20 % [31].

Переработка серебряно – цинковых аккумуляторов до недавнего времени не вызывала особых сложностей в отношении выделения серебра. В аккумуляторном ломе цинк присутствует как в металлическом, так и окисном состоянии. При окислительной плавке основная часть цинка переходит в виде окиси в шлак, а часть возгоняется и уносится с пылью из рабочей зоны.

Например, на Щелковском заводе вторичных драгоценных металлов совместно с институтом «Гипроцветметобработка» были разработаны и опробованы технологии переработки серебряно – цинковых аккумуляторов совместно с другими серебросодержащими отходами [6]. Как было химическим анализом установлено, лом содержит в среднем от 20 до 57 % серебра, от 20 до 40 % цинка и 2 – 15 % меди. Процесс осуществлялся следующим образом: лом плавил в печах с погруженной в шлак дугой совместно с другими сыпучими серебросодержащими отходами под слоем кальцинированной соды. При этом получали черновое серебро с содержанием 85,6 % и вязкие шлаки с содержанием 2,16 % серебра. Несмотря на это, наиболее предпочтительным является восстановительная плавка, в процессе которой, весь цинк, возгоняясь, улавливается в виде богатого по содержанию цинка продукта.

Основная проблема, решаемая заводом, в настоящее время, совместно с рядом институтов, заключалась в совершенствовании процессов предварительной подготовки отходов и рациональной технологии переработки сырья в направлении повышения качества черного серебра и получения цинковых продуктов богатого состава.

Следует отметить, что существующие пирометаллургические способы переработки вторичного серебросодержащего сырья имеют следующие недостатки;

- низкая комплексность использования сырья;
- поступление на заводах сырья сложного состава с содержанием в нем свинца до 20 – 25 %, требующих разработки новой технологии;
- разнообразный физико – химический состав сырья не позволяющий работать стабильно;
- загрязнение окружающей среды возгонами и газообразными продуктами;
- необходимость переработки шлаков, пылей и других продуктов плавки для доизвлечения серебра.

Решение этих проблем улучшит качество получаемого продукта, и уменьшит себестоимость перерабатываемого сырья так как, в настоящее время, основным методом переработки вторичного сырья является пирометаллургия.

1.2.3 Гидрометаллургические способы переработки вторичного сырья

Применение гидрометаллургических способов переработки вторичного серебросодержащего сырья позволяет получить металлические осадки или шламы, состоящие преимущественно из благородных металлов.

В зависимости от способа осуществления гидрометаллургические методы делятся на несколько групп:

1. Методы, при осуществлении которых, в раствор переходят преимущественно благородные металлы, которые затем выделяются электролизом, цементацией металлами, осаждением химическими реагентами, сорбцией, экстракцией и др.

2. Методы, которые позволяют перевести преимущественно примесные элементы в раствор, а благородные металлы остаются нерастворимыми и образуют шлам или металлический осадок, а остальные металлы переходят в раствор.

3. Методы, при осуществлении которых драгоценные металлы переходят из одного химического состояния в другое, причем в течение процесса они находятся в нерастворимой форме

4. Методы, при которых все металлы переходят в раствор, селективного выделения серебра при этом не требуется.

Методы первой и второй группы являются основными для гидрометаллургической переработки вторичного сырья, так как являются наиболее рациональными с точки зрения расхода реагентов. При отсутствии в отходах большого количества растворимых веществ наиболее рационально

использование методов первой группы. В частности это относится к серебросодержащим растворам, из которых серебро осаждают и отделяют осадок.

Методы второй группы целесообразно применять при комплексном выделении всех содержащихся в отходах компонентов.

В Горном Бюро разработана технология извлечения благородных металлов из лома устаревшего военного оборудования [39, 40]. Материал измельчается до крупности – 6 мм, отсеивается магнитная фракция, остальная часть обрабатывается раствором 20 % NaOH для выщелачивания алюминия. Остаток обжигается для удаления органики и поступает на выщелачивание никеля раствором 20 % H₂SO₄ при температуре 100 °С при продувке воздухом. Последняя стадия состоит в обработке полученного остатка концентрированной H₂SO₄ при 200 °С для выщелачивания Cu и частично Ag. Остаток, содержащий 12 – 18 % Ag, направляется на извлечение серебра.

При переработке низкопробного серебросодержащего сырья методами, при которых серебро не переходит в раствор, предполагается обязательное комплексное использование сырья.

Примером использования третьей группы методов может служить выделение серебра более отрицательным металлом, например железом. В способе цементации бромистого серебра железом происходит восстановление AgBr до металла и перевод брома в раствор по реакции:



Предварительно бромистое серебро обрабатывалось соляной кислотой для удаления CaCO₃, часто содержащегося в отходах. Осадок промывают и смешивают с обрезками листового железа. Из расчета ж : т = 2 : 1 добавляют подкисленную воду, процесс заканчивается за 24 часа. Содержание серебра в получаемом просушенном порошке составляет свыше 90 %.

Проводились работы по цементации роданистого серебра железными обрезками. При этом требовалась более тщательная подготовка сырья, в частности отмывка висмута азотной кислотой.

Четвертый способ применять целесообразно в том случае, если растворение всех компонентов не требует впоследствии их разделения. На этом основан способ [41], при котором Ag – Cd отходы, получаемые при изготовлении металлокерамических контактов, обрабатывают раствором HNO_3 , разбавленной 1 : 1. Серебро и кадмий растворяются, а затем проводят осаждение добавкой KOH или NaOH. Смесь гидроксидов серебра и кадмия, отделяют на фильтре, просушивают и восстанавливают при температуре 450 – 500 °C в течение 2-х часов. Твердая фаза, состоящая из Ag и CdO, просеивается через сито и вновь возвращается на изготовление металлокерамических контактов.

В целом отмечено, что при переработке *низкосортного* серебрясодержащего скрапа – отходов электронной промышленности более предпочтительны гидрометаллургические процессы. По сравнению с пирометаллургией достигаются следующие преимущества: незначительное вредное воздействие на окружающую среду; избирательное извлечение; меньшая стоимость процесса, вследствие меньших энергетических затрат.

Важное значение в последнее время приобретают методы переработки вторичного сырья, бедного по содержанию благородных металлов, к которым относятся:

- металлические отходы на основе меди и ее сплавов с содержанием благородных металлов до 5 % (вальцовочные, плакированные, штамповочные отходы) – переработка таких отходов в шахтной печи приводила к рассеиванию благородных металлов по продуктам плавки;

- покрытия благородных металлов на сплавах плакированием, вакуумным напылением с содержанием благородных металлов < 5 %; в таких отходах основа может быть ценнее, чем благородный металл;

– материалы, включающие пластмассу, керамику или уголь (отходы электроники, золотой фарфоровый лом, катализаторы, аккумуляторы, зола фотобумаги и т. д.).

Растворение металлических отходов проводят в присутствии окислителя, с последующей их регенерацией путем катодного восстановления, с одновременной анодной регенерацией окислителя. Процесс осуществляется при использовании окислительно – восстановительной системы железо(II)/железо(III) [42]. Схематично процесс описывается следующей реакцией:



В процессе электролиза на катоде осаждается медь, растворенная на 1 – й стадии, а на аноде Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} . Регенерированный таким образом раствор снова подается на стадию растворения, образуя замкнутый цикл.

Для снятия благородных металлов с никелевой или аналогичной основы применяют электролитическое растворение покрытия в цианистом растворе или кислотное выщелачивание цветных металлов. В результате обработки получают слитки высококачественного сплава, которые поступают на рафинирование.

Металлические отходы можно использовать в гранулированном виде в специальных электролизерах в качестве анода. Металл основы при этом растворяется, и на катоде осаждается чистый металл. При проведении промышленных опытов возникали сложности, вызванные тем, что из-за большой глубины проникновения электрического тока в плотную насыпную массу происходит преимущественное растворение слоев, расположенных вблизи катода, сопровождающееся местным обогащением анодным шламом, пассивацией и обратным растворением анодного шлама. Кроме того,

загрузка, разгрузка и равномерное распределение материала в электролизерах большого объема также являются проблемой.

Проведение процесса намного упрощается, если растворение цветных металлов осуществлять окислением в отдельном агрегате, а затем проводить их восстановление на катоде в электролизере с одновременной анодной регенерацией окислителя.

Этот принцип является основой способа переработки лома плакированных изделий, в нем используются свойства окислительно – восстановительной пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

При промышленной проверке способа использованы плакированные благородным металлом отходы штамповочного производства на основе латуни и бронз. Загруженный в реактор лом обрабатывали сернокислым раствором, содержащим окислитель (трехвалентное железо), в непрерывном варианте. Раствор из реактора поступал в электролизер, в котором на катоде выделялась медь, а на аноде происходило окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . Отработанный электролит возвращали в реактор растворения, замыкая цикл. Наличие в ломе цинка обуславливало необходимость добавления в раствор выщелачивания сульфата меди.

Для извлечения благородных металлов партию в промышленном масштабе применяемых в авиации «черных ящиков» общей массой 4,5 т подвергли механическому обогащению, в результате чего получен концентрат, содержащий, %: 0,12 – Au; 1,37 – Ag; 27,2 – Al; 38,4 – Cu; 9,4 – Fe; 3,2 – Ni; 2,1 – Sn [43]. В этот концентрат из лома приборов перешло, %: 51 – Au и 56 – Ag, остальное количество благородных металлов оставалось в полупродуктах на основе меди и железа, полученных при механическом обогащении, и в принципе может быть извлечено в цикле получения вторичной меди. Концентрат последовательно обрабатывали 20 % – ными растворами NaOH и H_2SO_4 . Для этого использовали трехступенчатое противоточное выщелачивание под давлением. Перемешивание осуществляли механическим путем и с использованием ультразвука.

Определены оптимальные условия процесса выщелачивания: температура – 95 °С, давление – 700 Па, время – 4 часа. В раствор перешло ~ 90 % меди, которую осаждали цементацией на измельченном ломе. Маточный раствор направляли на электролиз для регенерации серной кислоты.

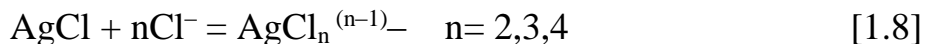
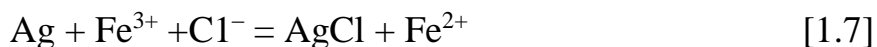
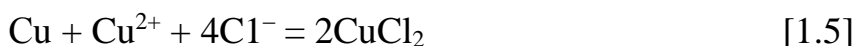
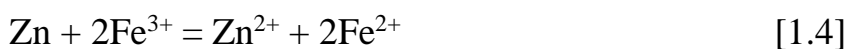
Твердый остаток выщелачивания, содержащий 0,74 % Au и 8,13 % Ag, обрабатывали под давлением 50 % – ной азотной кислотой, осаждали хлорид серебра и восстанавливали серебро путем смешивания с карбонатом натрия и нагрева смеси до 600 °С. Из кека азотнокислого выщелачивания извлекали золото с помощью царскородочного растворения и последующего осаждения NaHSO_3 . Полученное золото содержало, %: 0,3 – Ag; 10,0 – Pd; 0,3 – Sn; 0,1 – Pb; 0,3 – Fe.

Параллельно испытан другой способ, в соответствии с которым отобранные из лома электронных приборов узлы на основе алюминия плавил, измельчали хрупкие слитки и цементировали полученным порошком медь из сернокислого раствора. Полученный осадок содержал более 90 % меди и все благородные металлы. После плавки этого материала на аноды и электролитического рафинирования меди, получали анодный шлам, содержащий, %: 14,1 – Au; 39,2 – Ag.

Гидрометаллургической обработке подвергают скрап электронных изделий, который обычно содержит покрытия на основе латуни, бериллиевых бронз или чистой меди [42]. На поверхности покрытий имеются участки (контакты), на которых механически осаждается серебро. Исследованы отходы двух типов. Каждое изделие первого типа содержало латунное покрытие (70 % Cu и 28 % Zn) общей площадью 12,5 см² и толщиной 2 мм. Один конец изделия был соединен с запрессованным контактом (диаметр. 8, толщина 0,7 мм) из чистого серебра. Отношение площади покрытия к площади серебряного контакта было равно 25. Другой тип отходов на основе бериллиевой бронзы (97,5 % Cu и 2,5 % Be, Ni, Ti) имел толщину покрытия 1,1 мм и площадь поверхности 0,74 см². Оба конца изделия были соединены с запрессованными серебряными контактами

(диаметр 2,7, толщина 1,9 мм). Отношение площадей покрытия и контактов в этом случае составляло 6,5.

В качестве выщелачивающего агента при испытаниях был выбран хлорид трехвалентного железа. Основные составляющие латуни и бериллиевой бронзы (медь, цинк), а также металлическое серебро растворялись в соответствии с реакциями:



Выщелачивание проводили в сосуде, оборудованном холодильником, термометром и пробоотборником. Скорость вращения перемешивающего устройства во всех экспериментах составляла $11,7 \text{ с}^{-1}$.

Определено, что температура влияет на скорость выщелачивания меди при мольном отношении железа к сумме меди и цинка, близком к стехиометрии, и не влияет при мольном отношении, меньшем, чем стехиометрическое.

Проведены опыты по выщелачиванию меди и цинка из латуней при 80°C и различном мольном отношении $\text{Fe}^{3+}/(\text{Cu} + \text{Zn})$. Из полученных данных следует, что при полуторакратном избытке трехвалентного железа за 1 ч обработки в раствор может быть переведено $\sim 97\%$ меди и цинка.

При отношении мольных долей железа (III) к основе, равных 1,4 для латуни и 2,8 для бронзы, содержание серебра в растворе достигало 45 мг/дм³ в первом случае (через 2 ч) и 90 мг/дм³ во втором (через 0,5 ч) при температуре выщелачивания 80 °С. Максимальная растворимость серебра в данных условиях, равная 283 мг/дм³, может быть достигнута при концентрации хлор – иона 2,8 моль/дм³. Конечная концентрация серебра в растворе зависит от конкурирующего воздействия двух противоположно направленных процессов:

- растворения металлического серебра с последовательным образованием AgCl и комплексных анионов AgCl₂¹⁻, AgCl₃²⁻; AgCl₄³⁻.
- обратного восстановления серебра протекает по реакции



Отсюда следует, что для более полного перевода серебра в раствор необходимо поддерживать определенное значение окислительного потенциала системы, определяемого отношением $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} > 1$.

Известен гидрометаллургический способ переработки свинцовых отходов для извлечения серебра и свинца в виде индивидуальных продуктов, который используют в аффинажном производстве [74]. Способ включает трехстадийное противоточное выщелачивание соляной кислотой для перевода свинца в раствор, а серебра в остаток. На первой стадии переводится большая часть свинца, на второй и третьей стадиях нерастворившиеся остатки выщелачивают 30 – 42 % – ной HCl с последующей фильтрацией до получения чистого порошкообразного серебра в нерастворимом остатке. Раствор после первой стадии охлаждают в интервале 0 – 25 °С, выделяют из него кристаллы PbCl₂, объединяют с растворами HCl после выщелачивания на второй и третьей стадиях, очищают и направляют на выщелачивание новой порции свинцовых отходов. Состав исходной свинцовой губки, %: Pb – 89,8, CaCl₂ – 8,17, Ag – 0,77, Cu – 0,44,

Zn – 0,82. Состав порошкового серебра после третьей стадии выщелачивания, %: Ag – 99,53, Pb – 0,07, Cu – 9,33, Zn – 0,07. В результате солянокислого растворения получается чистое (99,5 %) серебро и чистый кристаллический PbCl_2 (99.95 %).

Существуют гидрометаллургические способы переработки серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих кроме основных элементов, до 10 % меди, которая осложняет технологию [46, 47, 48]. Предварительно лом направляется на обжиг для удаления органических веществ сепараторов, затрудняющих выделение ценных компонентов. Температура прокали – 400 – 450 °C, время выдержки – 30 – 45 минут.

Обожженная масса имеет состав, %: Ag – 54,8, Zn – 32,3, Cu – 8,4, прочие – 4,5 %. Материал выщелачивался H_2SO_4 с концентрацией 68 – 72 г/дм³ в реакторе с мешалкой при ж : т = 7 : 1 за счет тепла экзотермической реакции при температуре – 65 – 70 °C.

Практически весь цинк извлекался из аккумуляторного лома за 15 – 20 минут. Отфильтрованный цинковый раствор содержит 210 – 220 г/дм³ ZnSO_4 , 0,2–0,3 г/дм³ CuSO_4 . Промывной раствор с содержанием 1,1 – 2,3 г/дм³ ZnSO_4 используется как оборотный для приготовления раствора серной кислоты.

Медьсодержащий остаток после промывки направляется на выщелачивание меди серной кислотой с концентрацией 110–115 г/дм³ с добавлением перекиси водорода. Последняя дозировалась из специальной емкости. Концентрация в растворе оставляла не более 3% в начальный период и не более 1 % в конце процесса. При соотношении ж : т = 2 : 1 и при интенсивном перемешивании раствора процесс выщелачивания заканчивается через 20 – 30 мин. В результате испытаний получены растворы с содержанием 170 – 180 г/дм³ CuSO_4 , 0,3 – 0,7 г/дм³ ZnSO_4 .

Из сернокислых цинкового и медного растворов получены цинковый и медный купорос соответственно. Твердый остаток от выщелачивания цинка, а затем меди представляет собой серебросодержащий продукт, который идет

на плавку для получения высокопробных серебряных анодов, а затем на аффинаж.

В результате переработки лома серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих в качестве примеси медь, по данной технологии получено анодное серебро с содержанием 88,6 – 89 %.

Однако данная технология имеет ряд недостатков: несовершенство электролизных ванн, малая производительность, тяжелый ручной труд, необходимость автоматизации процесса, загрязнение окружающей среды.

Анализируя способы переработки вторичного серебросодержащего лома можно сделать вывод о том, что гидрометаллургическими методами целесообразна переработка низкопробного сырья, включая пыли и шлаки.

1.3 Практика зарубежных и отечественных заводов работающих по различным схемам

Наиболее крупными фирмами, перерабатывающими вторичное серебросодержащее сырье, являются «Энгельхард», «Жемини», «Эстерн Смелтинг анд Рифайнинг» (США), «Хереус» и «Дегусса» (ФРГ), «Джонсон Мэтти» (Великобритания), «Болиден» (Швеция).

Фирма «Дегусса» (ФРГ) специализирована на производстве вторичных благородных металлов, химикатов и технологического оборудования [58]. Она имеет 17 заводов в ФРГ и 52 филиала за рубежом с общим числом работающих 27 тыс. человек. Фирма имеет рафинировочный завод Ханау–Вольфганг близ Франкфурта, который выпускает 160 видов продукции, содержащих благородные металлы. Завод перерабатывает вторичное сырье и имеет мощности по выпуску, т/год: 1200 – серебра, 120 – золота, 15– платины и платиноидов в виде чушек, губки, гранул, проволоки, профилей для очковых оправ, электрических контактов, термобиметаллов и др. На заводе имеются тигельные плавильные печи, установка горизонтального

непрерывного литья полос и прутков, станы горячей и холодной прокатки и волочильное оборудование.

Увеличены мощности заводов фирмы «Болиден» на юге Швеции по производству благородных металлов, при этом выпуск золота увеличен с 4 до 7 т/год, а серебра – с 200 до 300 т/год. С этой целью в технологии рафинирования используют тигельные печи большой производительности; после приемной плавки сплав, содержащий, %: 97,5 – Ag; 2,0 – Au; 0,5 – Pd, отливают в аноды массой 11 – 12 кг. Последующий электролиз ведут при плотности тока 400 А/м². Программа модернизации включает также получение полупродукта, содержащего 26 % меди и благородные металлы, которых направляют на конвертирование [59].

Фирма «Эстерн Смелтинг энд Рифайнинг» закончила модернизацию и расширение завода в г. Линн (штат Массачусетс, США). Сырьем завода служат отходы и лом ювелирных производств, отработанных аккумуляторов и катализаторов, шламы, другие порошковые отходы и фотоматериалы [60]. На заводе используют две технологические операции: обжиг (сжигание) и плавку. Огарок или золу после обжига измельчают в шаровой мельнице и плавят в печах, большинство из которых – индукционные.

Характерным является изменение географического расположения заводов вторичных благородных металлов, которые раньше сопутствовали предприятиям ювелирной промышленности, а теперь их размещают в зоне заводов электронной промышленности. В частности, правительство Сингапура поручило фирме «Хэнди энд Харман» (США) строительство завода по извлечению благородных металлов из электронного скрапа. На заводе, имеющем производительность 1,4 тыс. т вторичного сырья в год, действует электролизный цех, продукцией которого являются рафинированные золото и серебро.

На предприятиях компаний «Энгельхард» (США), «Херээус» и «Дегусса» (Германия) для гомогенизации и последующего опробования используется обжиг, обеспечивающий удаление органических составляю-

щих, отгонку неблагородных металлов (As, Zn, Pb, Sn и др.) и перевод примесей (медь) в шлак в виде оксида и последующее измельчение огарка (размер частиц 2 мм). Это обеспечивает однородность гранулометрического состава. Предусмотрены также классификация, магнитная сепарация и плавка. [62].

Отделение неметаллической, магнитной и немагнитной составляющих от исходного сырья обеспечивается применением механического измельчения и магнитной сепарации.

Некоторые фирмы используют технологические схемы, обеспечивающие разделение сырья по фракциям. Отделение металлической и неметаллической составляющих лома достигается использованием мокрых методов обогащения.

На втором этапе переработки электронного скрапа, аккумуляторного лома для извлечения благородных металлов за рубежом используют обогатительные, пирометаллургические, электрометаллургические и гидрометаллургические методы. Например, на предприятиях фирмы «Джонсон Матти» и «Дегусса» извлечение благородных металлов из однородных фракций отходов, полученных на первом этапе переработки, осуществляется путем предварительной плавки обожженного скрапа на свинцовый веркблей и медный штейн. Скрап, поступающий в шахтную печь, подвергается плавке в присутствии кокса, оксида свинца и необходимых шлакообразующих добавок. Образующийся металлический свинец при его прохождении через печь становится коллектором всех благородных металлов.

Полученные оксиды свинца и других неблагородных металлов выделяют как свинцовый глет и возвращают в шахтную печь. Вторым продуктом купелирования является черновое серебро, в котором концентрируются золото и металлы платиновой группы. Серебро подвергается электрорафинированию с получением катодного серебра высокой чистоты. Образующийся при этом анодный шлам, содержащий

золото и платиновые металлы, плавят на аноды и подвергают электролизу с получением чистого золота на катоде. Платиновые металлы, оставшиеся в электролите, разделяют химическими методами.

На предприятиях «Херэус», «Сэбин», «Энгельхард» и ряде других обожженный электронный скрап плавят на аноды, а затем проводят электролиз меди с получением катодной меди и анодного шлама, содержащего благородные металлы. Процесс обжига управляется компьютером, программа которого связывает режим обжига с вещественным составом материала.

Металлургический комплекс «Хобокен» (Бельгия) специализируется на металлургической переработке медно – свинцовых материалов, содержащих Ag, Au, Pt, Pd, Rh и редкие металлы, такие как Se, Te и In. Поскольку комбинат не имеет собственной сырьевой базы, сырье, поступающее из внешних источников, представляет собой весьма разнородную смесь. До недавнего времени на комбинате перерабатывали – 35 % первичного сырья, 65 % составляло вторичное сырье или побочные продукты заводов цветной металлургии.

В настоящее время комбинат в основном перерабатывает различные промпродукты и скрап с получением благородных, цветных, редких и рассеянных металлов по сложной технологической схеме.

На заводе используется процесс, являющийся модификацией плавки в жидкой ванне, который заключается во вдувании на поверхность расплава смеси воздуха, кислорода и нефтепродуктов. Плавка обеспечивает отделение свинца, который переходит в шлак и возвращается в шахтную печь, и меди. Для устойчивой работы установки требуется 10 – 25 % меди и 15 – 30 % свинца в загрузке. Кроме основного сырья на плавку поступает штейн из свинцовой шахтной печи.

Плавку проводят в течение 10 ч двумя порциями. Каждая загрузка плавится, а затем конвертируется с получением 40 – 50 т черновой меди,

шлаков и улавливаемых газов. Отмечено, что $\sim 1/3$ капиталовложений при модернизации производства было сделано в систему пыли и газоочистки.

Большая часть благородных металлов переходит в черновую медь, поступающую на рафинирование, после чего электролитные шламы возвращаются для переработки в купеляционных печах; туда же поступают осадки, полученные при переработке никелевой шпейзы. Кроме того, в купеляционные печи направляют осадки, содержащие благородные металлы, из свинцового цикла, а также вновь поступающее сырье с высоким содержанием металлов. Некоторые осадки с очень высоким содержанием МПГ поступают непосредственно в цех аффинажа МПГ.

1.4 Цель, обоснование и выбор процессов переработки вторичного сырья – аккумуляторного лома

Таким образом, аккумуляторный лом является неотъемлемой частью сырьевого потенциала для вторичной цветной металлургии. В настоящее время в нашей стране вторичная металлургия производит около 30 % общего объема выпуска тяжелых цветных металлов – меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, олова. Использование вторичного металоносителя в мировом производстве металлов неуклонно растет. В ряде промышленно развитых стран производство вторичных металлов составляет 30 – 40 % от общего объема производства металлургической промышленности.

Содержание благородных металлов во вторичном сырье значительно выше, чем в природном сырье и в техногенных отходах его переработки. Тем не менее, в России доля получаемых вторичных благородных металлов всегда была сравнительно невелика. Это объясняется в первую очередь наличием в стране мощной минерально – сырьевой базы, дешевых энергоресурсов и отсутствием в связи с этим стимулов к заготовке и переработке вторичного сырья.

В последние годы ситуация значительно изменилась. Произошло сокращение арсеналов военной техники и, как следствие, скачкообразное увеличение количества лома и отходов этой техники. Основным поставщиком отработанных серебряно – цинковых аккумуляторов до сих пор остается военно – промышленный комплекс, который использует эти агрегаты для питания портативных приборов и аппаратов в авиации, космосе и военной технике в целом.

Серебряно – цинковые аккумуляторы, наряду с тяжелыми цветными металлами содержат до 30 – 60 % серебра, являясь мощным источником вторичных благородных металлов. Одним из стратегических направлений деятельности предприятий вторичной цветной металлургии является комплексная переработка вторичного сырья, позволяющая повысить технико – экономические показатели за счет расширения ассортимента выпуска основной и побочной продукции.

Основными используемыми операциями при переработке этого вида вторичного сырья остаются – пирометаллургия.

В последние годы на заводы по переработке вторичных драгоценных металлов стали поступать серебряно – цинковые аккумуляторы, содержащие до 10 – 15 % свинца. Введение свинца взамен серебра в целях экономии не ухудшает электротехнические характеристики аккумуляторов, однако переработка такого сырья существующими способами невозможна. Это связано с тем, что свинец в процессе плавки, в основном, оставаясь в черновом металле, затрудняет последующий процесс получения серебра электролизом.

В связи со сложностью переработки многокомпонентного лома появляется необходимость в разработке и создании новых эффективных технологий для утилизации данного вида вторичного сырья с извлечением, как благородных, так и тяжелых цветных металлов. В связи с этим поставлена конкретная задача – разработка и создание рациональной технологии переработки аккумуляторного лома с удалением неблагородных

примесей, при наименьших потерях серебра, выделением тяжелых цветных металлов и получением чернового серебра с содержанием не менее 94 – 96 %.

Глава 2 Исследование и разработка технологии извлечения серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, восстановительной плавкой

2.1 Методика исследований и используемые приборы

Для исследования пирометаллургических процессов при переработке аккумуляторного лома в лабораторных условиях использовалось реальное сырье ОАО «Щелковский завод ВДМ» – пластины аккумуляторов, неразобранный мелкий аккумуляторный лом.

Полупромышленные испытания проведены непосредственно на заводе при использовании заводского оборудования и на ЗАО «ДИЭМ – 21».

Исследования по пирометаллургическому процессу проведены на печи Таммана и современных плавильных электропечах фирмы Nabertherm, изучение вязкости шлаков проведено ротационным методом.

Химические анализы на содержание цинка, серебра, меди, свинца выполняли на плазменном оптическом эмиссионном спектрометре ICP–OES и с применением атомно – абсорбционного спектрофотометра АА – 7000.

Рентгенофазовый анализ выполнен на установке ARL 9900 Workstation IP3600.

Термодинамические расчеты реакций и обработка результатов экспериментов выполнены с помощью программ ThermoBase 1.5.

2.2 Обоснование применения восстановительной плавки при извлечении серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец

Как было отмечено в первой главе, существует два способа пирометаллургической переработки аккумуляторного лома: окислительная и восстановительная плавки [6, 34]. Применение того или иного способа

зависит главным образом от состава аккумуляторного лома. Установлено, что при низких содержаниях цинка целесообразно проводить восстановительную плавку, целью которой является восстановление оксидов цинка до металла с последующей возгонкой и выводом из реакционной зоны. При переработке лома с высокими содержаниями цинка и свинца рекомендуют проводить как восстановительную, так и окислительную плавку с флюсами. Это даёт возможность не только окислить примесей и перевести их в шлаковую фазу, но и вывести в виде возгонов или паров из реакционной зоны. Поэтому в настоящей работе с целью разработки эффективной технологии были проведены исследования как по восстановительной, так и по окислительной плавке.

2.3 Характеристика серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец

Серебряно – цинковые аккумуляторы, содержащие свинец, в зависимости от своего предназначения отличаются конструктивными особенностями, габаритами и химическим составом отдельных составляющих. Химический состав лома отработанных аккумуляторов колеблется значительно и находится в пределах, %: серебро – 30 – 60, цинк – 16 – 22, свинец 7 – 15, медь – до 1 – 3, железо до 2. В аккумуляторном ломе может находиться олово, никель и другие металлы.

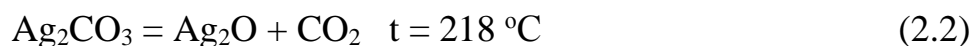
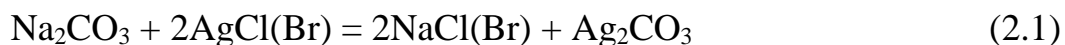
Аккумуляторный лом для переработки и извлечения серебра и тяжелых цветных металлов поступает в виде вышедших из строя, устаревших или забракованных агрегатов. В зависимости от размера и веса, агрегаты делятся на малогабаритные – весом до 10 кг и крупногабаритные – до 550 кг. Лом крупногабаритных аккумуляторов подвергают детальной разборке с отделением положительных и отрицательных электродов в виде пластин, токоподводов, в виде медной посеребренной проволоки. Затем

положительные и отрицательные пластины подвергают отдельной или совместной обработке – обжиг, травление, промывка и плавка [2, 3].

В отличие от крупных агрегатов, лом мелких аккумуляторов не подлежит разделке из-за малого размера деталей. Пластины пропитаны щелочью, легко разрушаются и смешиваются при дроблении на щековой дробилке. Многие операции производятся вручную и сопряжены с неизбежными физическими потерями серебра. Коробки корпусов аккумуляторов разбивают и далее, не отрезая головок с железными клеммами и борнами, вместе с обломками корпуса направляют непосредственно на плавку в электропечь с погружной в шлак дугой [6].

Однако при плавке только мелкого аккумуляторного лома получается черновой сплав с очень низким содержанием серебра, поэтому, как правило, практикуется совместная плавка аккумуляторного лома с сыпучими серебросодержащими отходами (бромистым, хлористым и сернистым серебром) и золами.

Содержание посторонних металлических примесей в сыпучих отходах значительно меньше, чем в аккумуляторном ломе. При плавке, только сыпучих отходов, в дуговых печах с содой в результате обменных реакций получают черновое серебро с содержанием последнего – 75 – 78 %. Процесс протекает по реакциям:



В настоящее время вошедшая в практику производства совместная плавка сыпучих отходов и мелкого аккумуляторного лома, составляющего 30 – 50 % от общей загрузки, позволяет получить черновое серебро с

содержанием в среднем 85 % Ag. В качестве флюсов при этом применяют только соду, которую добавляют в количестве 100 % от веса сыпучей части сырья, а в качестве восстановителя – коксик. Шлаки, получаемые при этих плавках, очень вязкие и увлекают значительное количество серебра – до 14 %.

Из выплавленного черного серебра отливают аноды, которые поступают на аффинаж (электролиз). Аффинированное серебро, содержащее не менее 99,8 % Ag, идет на изготовление слитков, солей и порошков.

При электролитической очистке черного серебра с содержанием 75 %, по сравнению с очисткой черного серебра с содержанием 95 – 97 %, происходит более быстрое накопление примесей в электролите, что вызывает необходимость вывода из цикла и регенерации большого количества примесей. Содержание серебра в шлаках составляет до 10 % и переработка этих шламов в целом представляет серьезные трудности и связана с большими дополнительными затратами.

С целью совершенствования существующей технологии поставлена задача – разработка и создание рациональной технологии переработки аккумуляторного лома с удалением неблагородных примесей при наименьших потерях серебра как с отходящими парогазовыми смесями так и со шлаком, выделением тяжелых цветных металлов и получением черного серебра с содержанием 97 – 98 %.

2.4 Разделка и подготовка аккумуляторов к плавке

Лабораторные исследования проводили конкретно на ломе отработанных аккумуляторов, состава, %: Ag – 59,4; Zn – 20,5; Pb – 14,2; Cu – 1,4; Fe – 0,8; прочие – 3,7.

Разделка аккумуляторов осуществляли предварительным определением общего веса аккумулятора, затем отвинчивали клеммы, борны, отделяли крышку, распиливали корпус и извлекали электроды.

Плавлению подвергали только положительные и отрицательные пластины, количество тех и других пластин – по 20 штук соответственно.

Положительная пластина состоит из посеребренной медной сетки (78,4 % Cu, 21,6 % Ag) и набивки из специального серебряного порошка (92,4 % Ag). Пластина заключена в капроновый чехол. Отрицательная пластина состоит из свинцовой проволоки (69,2 % Pb, 25 % Zn, 1,17 % Ag), сплетенной в сетку, и набивки из соединения цинка (77,3 % Zn, 12,5 % Pb). Пластина упакована в бумагу.

Исходя из веса пластин и процентного содержания серебра, цинка и свинца можно рассчитать содержание серебра и цветных металлов в аккумуляторном ломе – впоследствии в переплавленных положительных и отрицательных пластинах.

Вес положительных и отрицательных пластин в различных аккумуляторах одной и той же марке может колебаться. Различается и содержание компонентов в пластинах и других частях аккумулятора.

Однако, в отличие от крупного, мелкий аккумуляторный лом не подвергали разделению на положительные и отрицательные пластины. Положительные пластины в основном содержащие серебро, вместе с отрицательными пластинами, содержащими цинк, медь, свинец, кадмий и другие примеси, направляли на обжиг в обжиговые печи при 600°C для удаления органических и других неметаллических составляющих. Схема представлена на рисунке 2.1.

Обожженный лом подвергали выщелачиванию серной кислотой для растворения цинка и других примесей, а затем промывали горячей водой. После этого лом поступал на плавку. Такая технология, а именно, обжиг, травление и промывка очень продолжительна, занимает в общей сложности 70% времени от общего технологического цикла. Кроме того, при обжиге часть окиси цинка восстанавливалась окисью углерода, выделяющийся при сгорании органики, находящейся в аккумуляторах, а металлический цинк образовывал с серебром твердый раствор. Кроме этого, при 600 °C

растворимость меди в серебре составляет 3,1–3,5 %, вследствие чего и медь частично переходила в серебро [7].

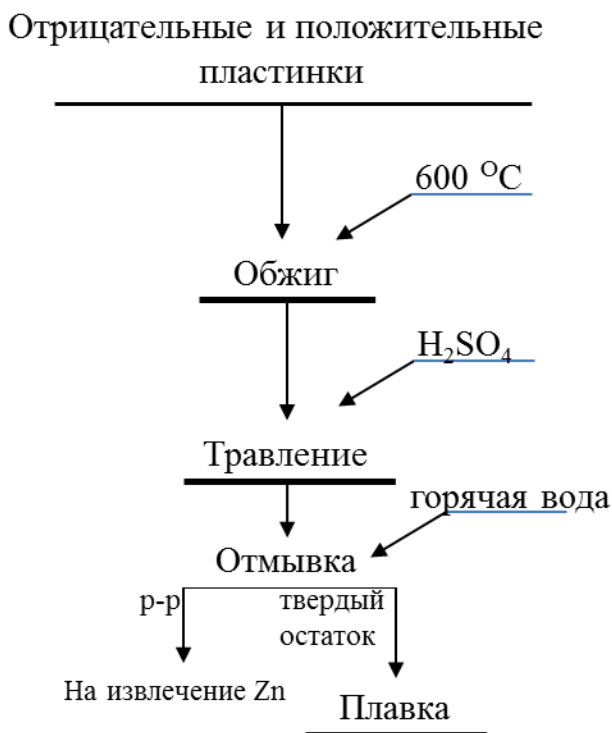


Рисунок 2.1 – Действующая технологическая схема для переработки аккумуляторного лома

Обеспечить разделение положительных и отрицательных пластин, как это имеет место для крупного аккумуляторного лома, практически невозможно, так как многие аккумуляторы очень мелки, пластины пропитаны щелочью, легко разрушаются и смешиваются при разделении. Это тяжелый ручной труд, при котором неизбежны большие потери серебра. Поэтому производится непосредственная плавка мелкого аккумуляторного лома, минуя гидропердел и применяется технология, разработанная для сыпучих серебросодержащих материалов и внедренная на заводах. Однако, применительно к переработке аккумуляторного лома эта технология плавки имеет ряд недостатков, перечисленных ранее.

2.5 Теоретические предпосылки создания технологии переработки серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец восстановительной плавкой

Известно, что существует гидрометаллургический метод переработки аккумуляторного лома с последующей плавкой. Эта технология в настоящее время используется при переработке крупного аккумуляторного лома. Таким способом перерабатывался ранее и мелкий аккумуляторный лом [1, 6].

В литературе отсутствуют данные по разработке технологии плавки лома серебро – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец. Перерабатываемое сырье – комплексное и состоит, в основном, из серебра, цинка, свинца и других примесей. Для решения этой задачи – получения серебра с максимально возможным содержанием последнего и минимальными потерями серебра, как со шлаками так и с отходящими газами рассмотрены теоретические предпосылки, касающиеся поведения содержащихся в ломе примесей неблагородных металлов при восстановительной плавке, а также взаимодействия серебра с цветными металлами.

Известно, что цинк в системе Ag – Zn (рисунок 2.2) образует пять областей состояния с одной фазой (твердым раствором) и четыре разрыва растворимости. В тех соотношениях с серебром, в которых цинк находится в перерабатываемом аккумуляторном ломе, он, восстанавливается и переходя в расплав может образовать с серебром α – твердый раствор серебра с содержанием цинка до 32,1 % – с 32,1 до 37,5 % эвтектику ($\alpha + \beta$), с 37,5 до 58,6 % β – твердый раствор и с 58,6 до 61 % – эвтектику ($\beta + \gamma$) [76, 77].

Диаграмма состояния серебро – медь представлена на рисунке 2.3. Медь образует с серебром α – твердый раствор до 14,1 % Cu и эвтектику ($\alpha + \beta$) при 39,9 % Cu. Растворимость меди в серебре при различных температурах по данным Агеева, Закса и Стокдейля представлена в таблице 1, а Лякишева на рисунке 2.3.

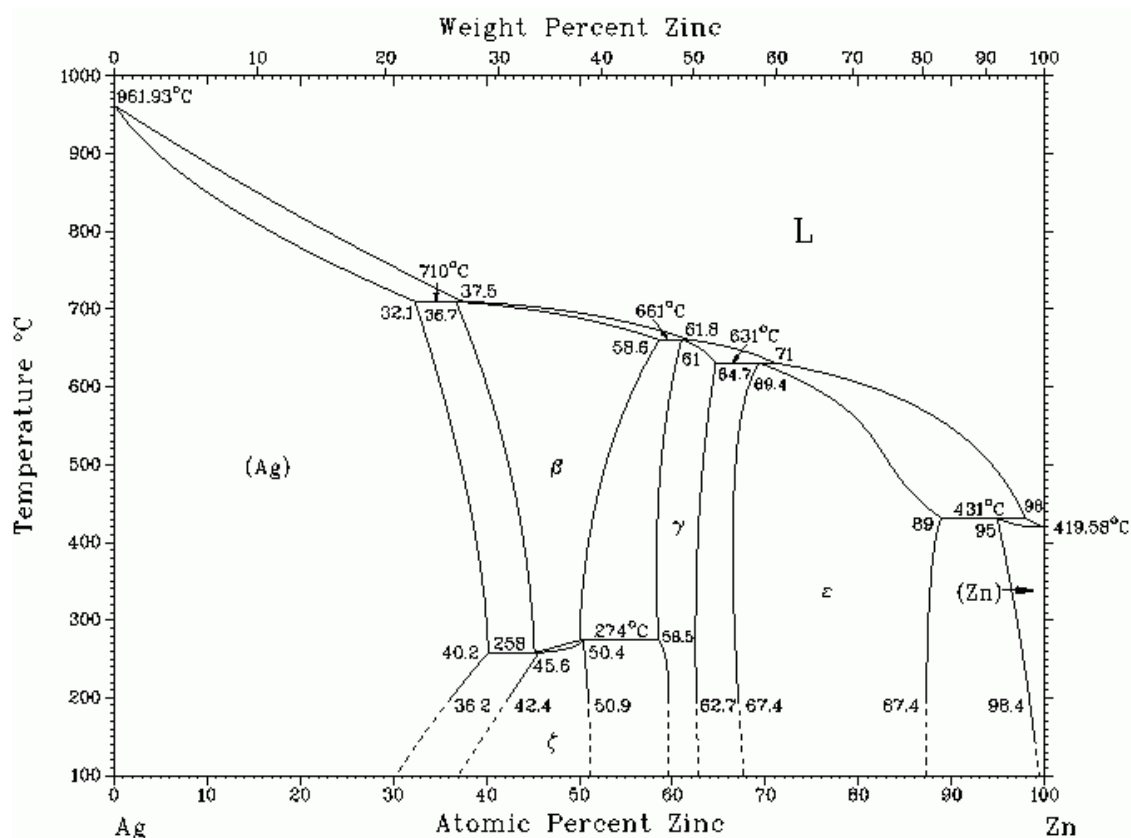


Рисунок 2.2 – Диаграмма состояния Ag – Zn [77, 78]

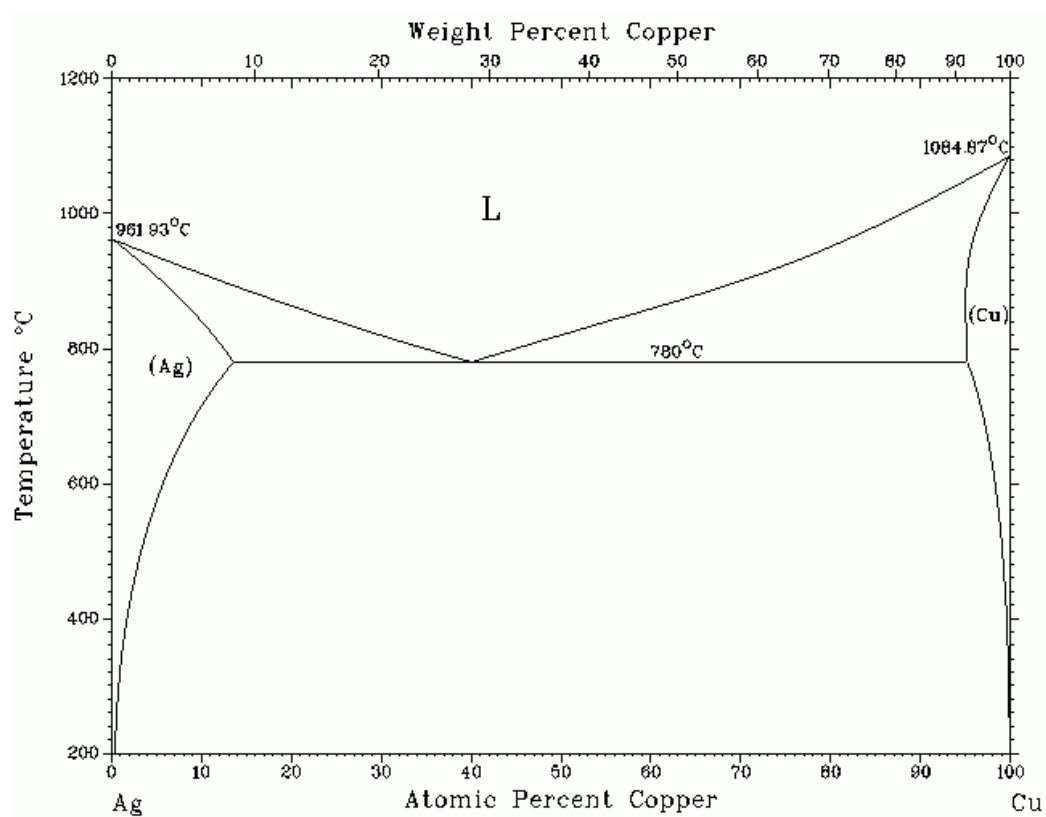


Рисунок 2.3 – Диаграмма состояния Ag – Cu

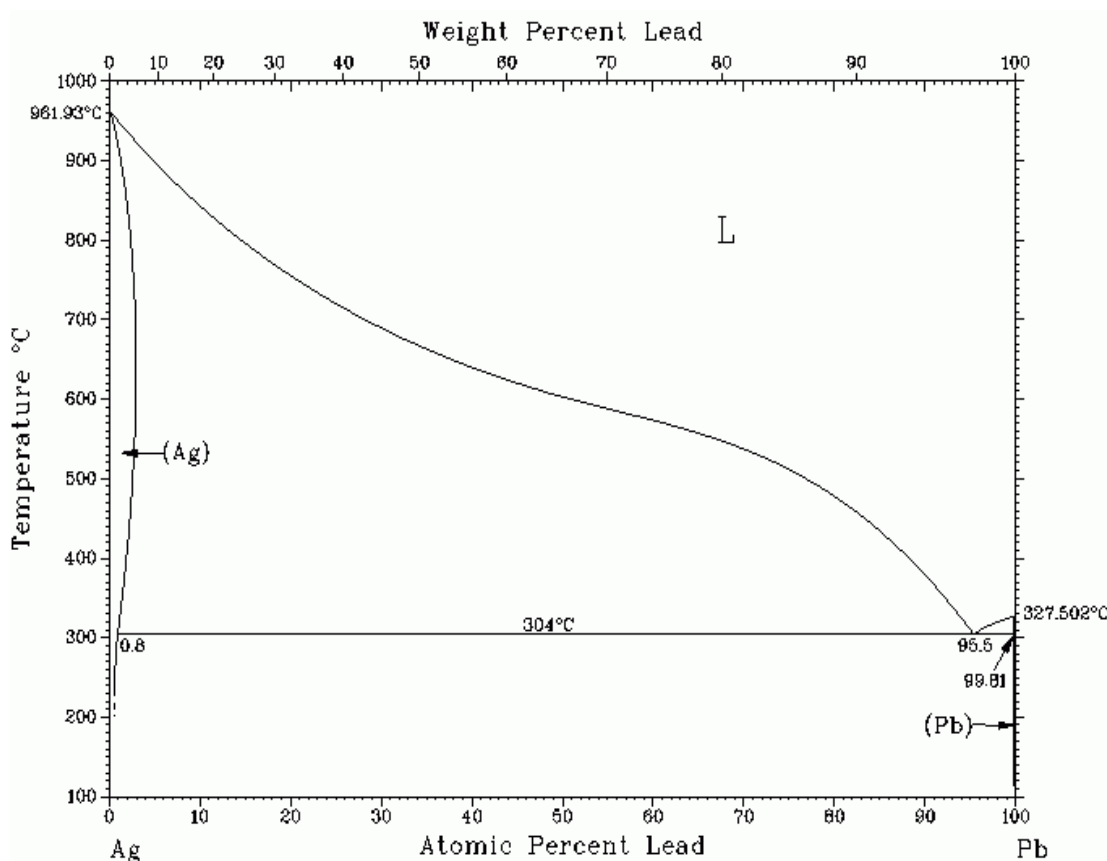


Рисунок 2.4 – Диаграмма Ag – Pb

Таблица 2.1 – Растворимость меди в серебре при различных температурах

Автор	Температура, °C									
	779	750	700	600	500	400	300	200	100	0
Агеева и Закс	8,9	7,0	5,2	3,1	1,7	1,0	0,65	0,4	0,2	0,1
Стокдейль	8,8	7,4	5,8	3,5	1,9	1,1	—	< 0,8	—	—

Серебряный угол диаграммы состояния Ag – Pb (рисунок 2.4) изучен не полностью, однако Кемпбелл нашел, что сплав с 4 % свинца может состоять из одной фазы – твердого раствора. Работы Натенсена также подтвердили существование богатого серебром твердого раствора. В ломе серебряных аккумуляторов содержится не более 4 % свинца, то есть весь он должен находиться в твердом растворе [77, 79].

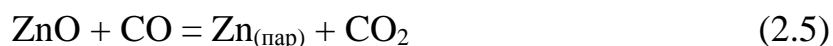
Железо и серебро в жидком состоянии нерастворимы одно в другом до температуры 1600 °С. После медленного охлаждения расплава, сплавы состоят из двух слоев. Диаграмма состояния серебро – железо экспериментально не построена. Однако, учеными, сделаны попытки на основании термодинамических расчетов экстраполировать значения растворимости и построить диаграмму системы Ag – Fe [80].

При плавлении аккумуляторного лома самой значительной и наиболее вредной примесью является цинк, содержание которого в аккумуляторном ломе в отдельных случаях достигает 49 %.

Повышенное содержание цинка в черновом серебре вызывает хрупкость последнего и при аффинаже разрушает ушки электродов, изготавливаемых из выплавляемого черного серебра.

При плавлении серебра в восстановительной атмосфере цинк легко возгоняется, так как плавка серебра ведется при температурах 1100 – 1150 °С. Данная температура является оптимальной для восстановления цинка окисью углеродом, при которой упругость паров цинка достаточно высока (температура кипения цинка – 906 °С).

Возгонка происходит следующим образом. При температуре выше 1000 °С оксид цинка восстанавливается до металлического цинка углеродом, угарным газом, водородом и металлическим железом [81]:



Вследствие этого цинк в момент выделения из оксида находится в парообразном состоянии, отгоняется из сферы реакции и может быть сконденсирован при понижении температуры газовой фазы.

Необходимо отметить, что металлическое железо и оксид углерода являются более сильными восстановителями.

Оксид цинка восстанавливается металлическим железом в два раза быстрее, чем CO, поэтому смесь оксидов цинка и железа восстанавливается быстрее и при более низкой температуре, чем чистый ZnO. Однако присутствие значительного количества железа в шихте оказывает вредное влияние на дистилляцию. Поэтому предпочтение отдается окиси углерода.

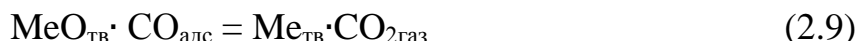
Существует две теории восстановления окислов металлов окисью углерода:

– по наиболее современной «адсорбционно–каталитической» теории восстановления окислов металлов - восстановление протекает в три стадии:

1. адсорбция газа восстановителя на поверхности оксида [82]:



2. процесс восстановления:



3. удаление газообразного продукта с реакционной поверхности:



– по другой двух стадийной теории А.А. Байкова процесс восстановления окислов металлов протекает следующим образом [84]:

1. диссоциация окислов цинка на металл и кислород:



2. соединение выделенного кислорода с восстановителем:



Суммарная реакция по обеим теориям протекает по следующей схеме:



Соединения цинка. Следует отметить, что все восстановительные реакции с цинком сильно эндотермичны. Теоретически по расчету, произведенному Д.М. Чижиковым, при работе с чистыми исходными продуктами, для подогрева шихты до температуры 1100 °С, на восстановления - тепла затрачивается примерно 20 %, а для самой реакции восстановления 80 % от общего количества.

Восстановительная способность оксида углерода заметна начиная с 200 °С, постепенно усиливается до 1100 °С и затем при последующем повышении температуры быстро падает.

Углерод начинает действовать в качестве восстановителя при температуре около 400 °С. С поглощением температуры сродство углерода к кислороду увеличивается.

Основная реакция восстановления протекает выше 1000 °С по следующей схеме:



Константа равновесия этой реакции при условии получения одного металлического цинка только в парообразном состоянии определяется уравнением:

$$K_p = \frac{P(\text{CO}_2) \cdot P(\text{Zn})}{P(\text{CO})} \quad (2.16)$$

Направление реакции зависит от соотношения концентраций CO и CO₂, которое определяется кривой Будуара, представленной на рисунке 2.5.

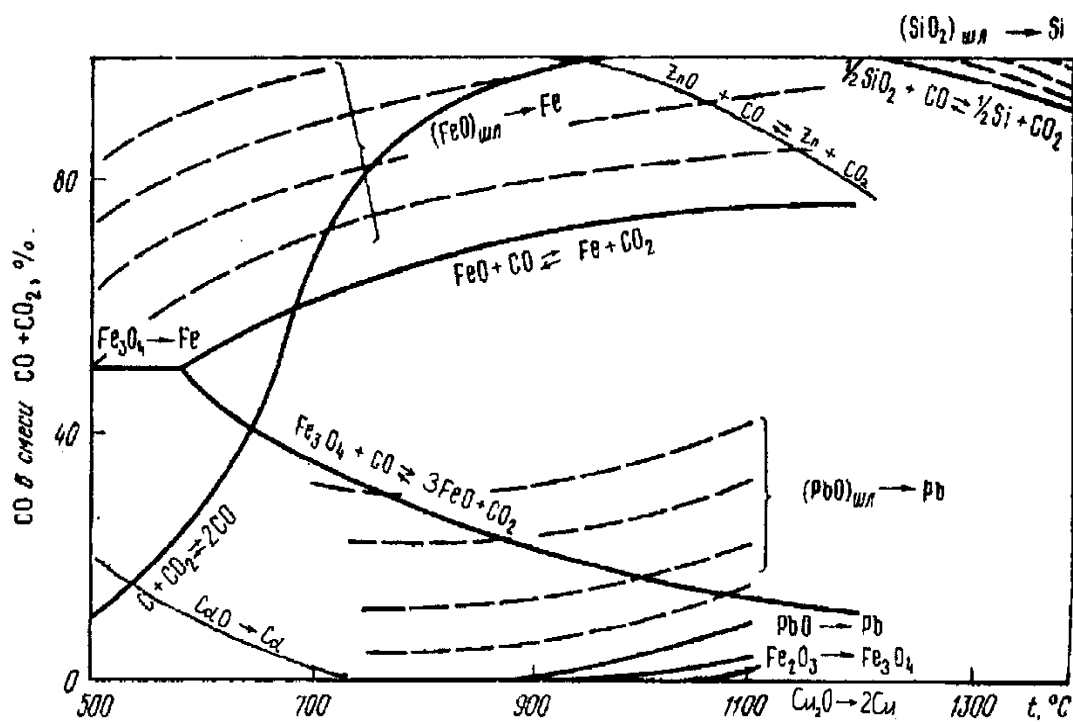


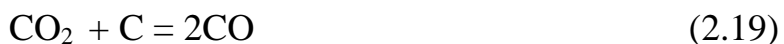
Рисунок 2.5 – Условия восстановления окислов металла окисью углерода [6, 85]

Выше 1000 °C диоксид углерода не может существовать в присутствии углерода и реагирует с последним по приведенной реакции:



Для успешного восстановления оксида цинка оксидом углерода необходимо создать благоприятные условия для протекания двух реакций:





Таким образом, необходимо иметь высокую температуру процесса (не менее 1000 °С), большой избыток восстановителя в шихте и достаточную для быстрого удаления газов и паров цинка газопроницаемость шихты.

При температуре 1300 – 1400 °С большое значение имеет взаимодействие оксида цинка и металлического железа по реакции:



При протекании этой реакции удастся получить более высокую степень возгонки цинка.

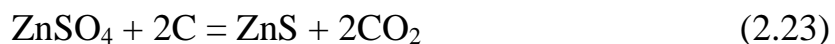
Феррит цинка при температурах выше 900 °С легко восстанавливается до металлического цинка с образованием металлического железа и закиси железа по следующей реакции:



Силикаты цинка также легко восстанавливаются углеродом и металлическим железом при температуре 1100 – 1200 °С:



Сульфаты цинка восстанавливаются углеродом и оксидом углерода до сульфида и диссоциируют с выделением сернистого газа:



Сернистый цинк может быть восстановлен до металлического при 1250 – 1300 °С в ретортах с последующим получением металлического цинка

в конденсаторах, в ретортах остается конечный продукт содержащий 10 – 15 % Zn. В шахтных печах оксид цинка, находящийся в шихте, восстанавливается до металла, и образовавшиеся пары цинка удаляются вместе с оксидом углерода, при этом содержание цинка в остатке достигает 14,6 – 15,35 %.



При получении цинка в электротермических печах, например, при плавке серебристой пены содержащей, %: 59,4 – 67,46 Pb; 19,11 – 26,58 Zn; 0,45 – 0,49 Cu; 1580 – 3874 г/т Au; 48988 – 100863 г/т Ag в качестве восстановителя применяется коксик, после которого в выплавляемом серебристом свинце остается более 5 % цинка.

Работы Д. М. Чижикова показывают, что можно получить высокое извлечение цинка электротермическим способом в печи с погруженными в шлак электродами при температурах печи 1400 – 1500 °С. При этом большое значение для возгонки цинка из расплавленной массы имеет реакция восстановления цинка металлическим железом:



В этом случае в остающемся в печи продукте чугуна, штейне содержится всего 0,5 – 1,5 % цинка.

Однако при этом вместе с цинком возгоняется, кроме свинца, кадмия и других летучих металлов, примерно 2/3 части серебра.

Соединения свинца. Свинец, легко окисляясь в процессе плавки в отсутствии восстановителя возгоняется.

Соединения меди. Медь легко восстанавливается углеродистыми восстановителями и остается в черновом металле. В присутствии в шихте серы, медь переходит в штейн.

Соединения железа. Оксиды железа восстанавливаются до закиси и переходят в шлак.

2.6 Изучение влияния технологических параметров на плавку аккумуляторов в восстановительной атмосфере

Как было отмечено, при восстановительной плавке возможно удаление цинка из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец. При этом также предполагается, что частично с цинком возгоняется и свинец. С целью выяснения данного предположения, нами проведены лабораторные плавки в печи «Таммана», в которой нагревательным элементом сопротивления служит графитовая труба. За счет этого материала в печи создавалась восстановительная атмосфера. Содержания компонентов в выплавляемом материале составляло, %: Ag – 59,4; Zn – 20,5; Pb – 14,2.

Плавку проводили в алундовых тиглях в присутствии коксика или толченого графита. Для определения оптимального расхода восстановителя и исключения действия графитовой трубки печи «Таммана» тигель экранировали кварцевой трубкой.

Установка представлена на рисунке 2.6.

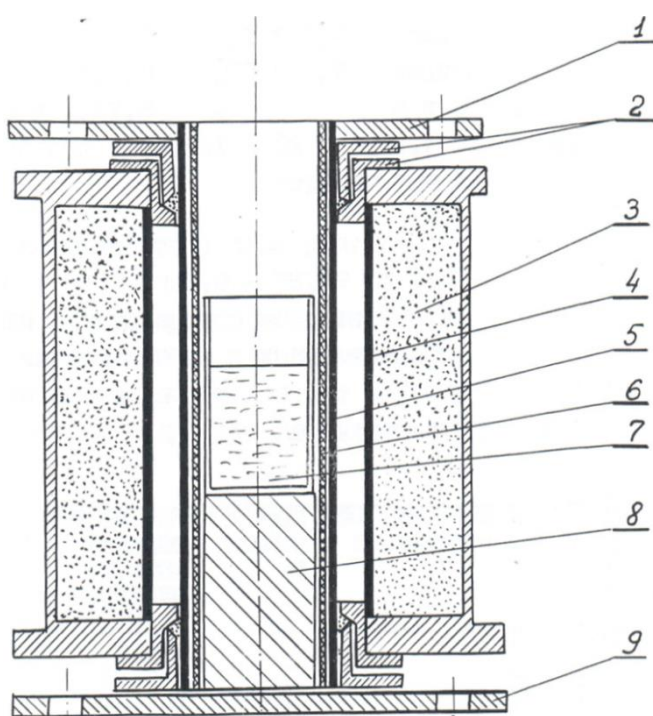


Рисунок 2.6 – Установка для лабораторных плавки аккумуляторного лома: 1 – верхняя крышка печи; 2 – медные контактные кольца; 3 – печь; 4 – графитовый экран; 5 – графитовая труба; 6 – кварцевая труба; 7 – тигель с металлом; 8 – подставка под тигель; 9 – нижняя крышка печи.

Исходный продукт загружали в алундовый тигель, сверху засыпали коксик и тигель ставили в печь. Отгонку

цинка продолжали до прекращения выделения паров цинка. Количество восстановителя изменяли, постепенно увеличивая от 5 до 20 % от веса сырья. Время плавки составило 130 мин. Результаты исследования представлены на рисунке 2.7.

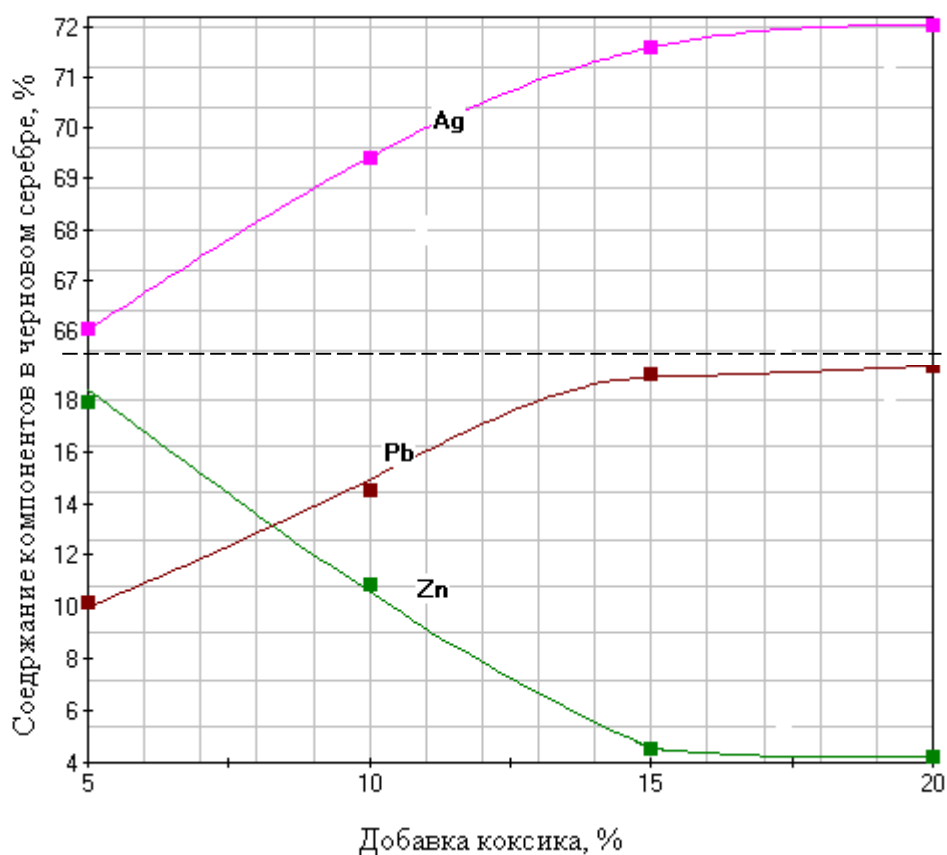


Рисунок 2.7 – Влияние количества коксика на изменение содержания компонентов в черновом серебре в процессе восстановительной плавки

Из рисунка видно, что введение коксика в качестве восстановителя приводит к повышению содержания серебра в черновом металле до 71,4 %. Установлено, что при добавлении к шихте 5 и 10 % коксика, восстановитель расходовался полностью, при добавлении 15 % и выше часть восстановителя оставалась неизрасходованной. Установлено также, что добавка коксика в количестве 15 % приводит к уменьшению содержания цинка в черновом серебре от 20,5 до 4,35 %, . При этом, как видно из графика, с уменьшением содержания цинка количество свинца в черновом серебре пропорционально

увеличивается. Это объясняется тем, что при восстановительной плавке свинец, оставаясь в металлической форме, в большей степени остается в черновом серебре, что в конечном итоге отрицательно сказывается на качестве получаемого продукта.

2.6.1 Исследование влияния продолжительности плавки на изменение содержания компонентов в черновом серебре

Необходимо отметить, что продолжительность процесса является наряду с температурой важным показателем, влияющим на качество чернового серебра. С этой целью были проведены исследования по изучению зависимости поведения компонентов от продолжительности процесса. Условия проведения процесса следующие: расход восстановителя – 15 % от веса сырья; температура 1150 °С. После окончания отгонки цинка (при продолжительности 140 мин) добавляли кальцинированную соду в количестве 100 % от массы расплава для того, чтобы перевести остаточное количество цинка и свинца в шлак. Результаты представлены на рисунке 2.8.

Как видно из рисунка, содержание цинка в черновом серебре интенсивно снижается с увеличением продолжительности до 140 минут. Дальнейшее увеличение не приводит к значительному изменению содержания цинка, а в возгонах также не наблюдалось выделения цинка. Это объясняется тем, что 15 % добавляемого коксика для восстановления цинка с последующей возгонкой хватило в течение 140 минут, что подтвердилось химическим анализом, так как в черновом серебре не было обнаружено коксика. При этом содержание свинца начинает интенсивно уменьшаться, начиная с 140 минут. Это объясняется тем, что в отсутствии восстановителя происходит окисление свинца с образованием легколетучего глета, который впоследствии возгоняется с отходящими парогазовыми смесями и это, в конечном итоге, приводит к повышению содержания серебра в черновом

металле. Химическим анализом установлено, что в шлаковую фазу переходит незначительное количество основных примесей, %: Zn – 0,14; Pb – 0,21.

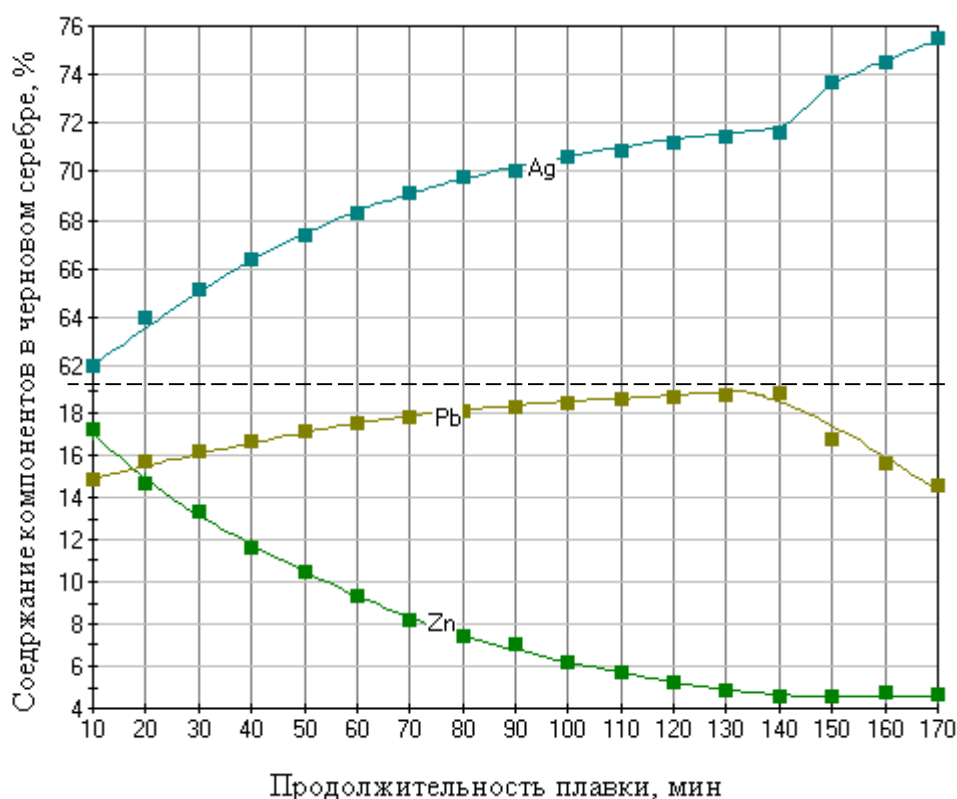


Рисунок 2.8 – Зависимость содержания компонентов в черновом серебре от продолжительности восстановительной плавки

Таким образом, можно отметить, что с увеличением продолжительности плавки можно достичь практически полной отчистки серебра от примесей. Однако это делает данную технологию энергоемким и с экономической точки зрения нерентабельным.

Следует отметить, что в процессе восстановительной плавки были обнаружены большие потери серебра. Изучению данного вопроса посвящён следующий раздел работы.

2.6.2 Исследование причин потерь серебра при восстановительной плавке

Из литературы известно, что на потери серебра влияют, наряду с температурой, такие основные технологические параметры как продолжительности плавки и возгонка примесей. В связи с этим была проведена серия специальных экспериментов по изучению влияния продолжительности (рисунок 2.9) и температуры (таблица 2.2) плавки на потери серебра. Результаты экспериментов приведены на рисунке 2.9. В таблице 2.2 приведены общие результаты, полученные при температурах 1100, 1150 и 1200 °С.

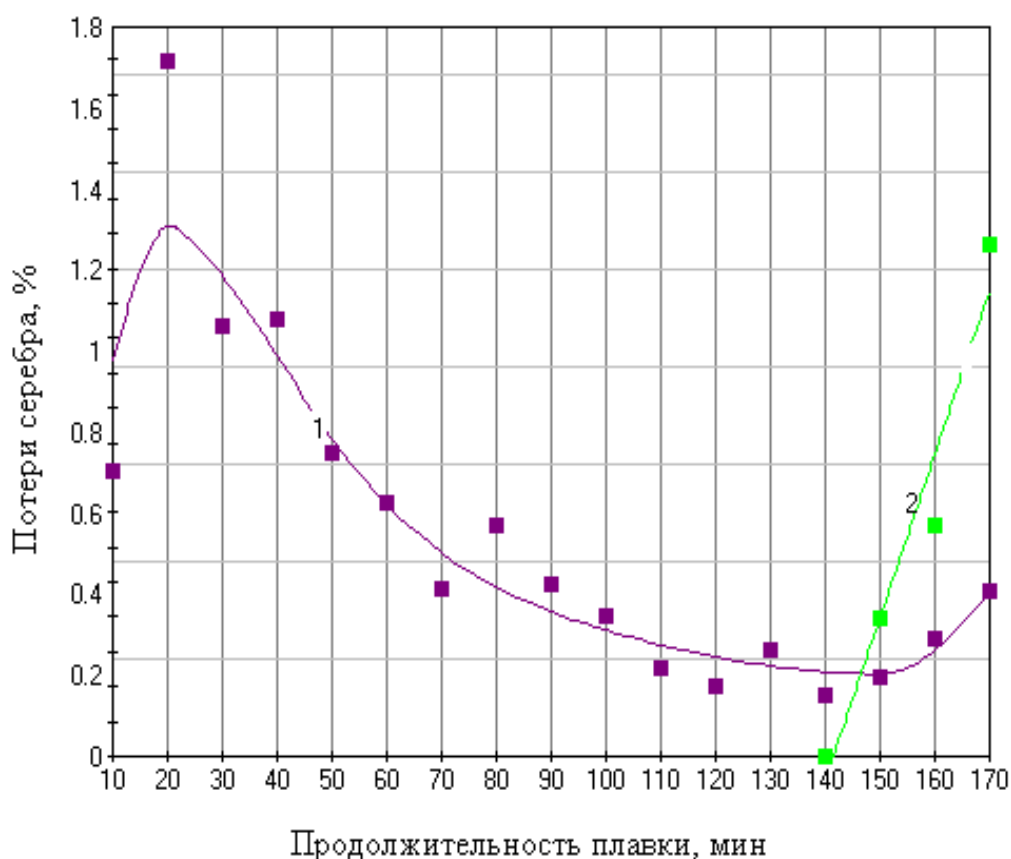


Рисунок 2.9 – Зависимость потерь серебра от продолжительности восстановительной плавки при 1150 °С: 1 – с отходящими парогазовыми смесями; 2 – со шлаком

Таблица 2.2 – Результаты исследований по изучению потерь серебра при восстановительной плавке

Температура, °C	Содержание серебра в продуктах, %		Продолж. плавки, мин	Потери серебра, %	
	в черновом серебре	в шлаке		с отходящими парогазовыми смесями	общие
1100	62,4	—	140	3,43	3,43
	65,6	—	170	4,51	4,51
1150	71,6	—	140	9,27	9,27
	75,5	2,2	170	9,41	11,60
1200	77,1	2,4	140	10,14	12,54
	81,51	3,2	170	12,60	15,81

Как следует из таблицы и рисунка, с повышением температуры и продолжительности восстановительной плавки увеличиваются потери серебра с отходящими парогазовыми смесями. И далее, по мере уменьшения содержания цинка, потери с отходящими парогазовыми смесями уменьшаются. Это объясняется тем, что со снижением содержания цинка и восстановителя выделение паров цинка уменьшаются. Однако, по истечению 140 минут и израсходования восстановителя потери серебра увеличиваются вследствие образования легколетучего глета. В целом, как видно из таблицы, восстановительная плавка проводимая при температуре 1150 °C и продолжительности 140 минут приводит к общим потерям серебра на уровне 11,6 %. Такие потери делают технологию нерентабельной.

2.6.3 Влияние различных способов подачи восстановителя на процесс плавки

Следует отметить, что проведенные исследования подтверждают тот факт, что восстановительную плавку предпочтительно применить в том случае если в исходном сырье, поступающем на завод, содержание свинца незначительно. Учитывая изложенное, нами были проведены исследования по плавке лома с умеренно низкими содержаниями свинца.

Таблица 2.3 – Результаты восстановительной плавки при различных способах подачи графита

№	Флюсы ¹ , %		Загрузка графита, %	Содержание компонентов в черновом серебре, %		Содержание компонентов в шлаке, %	
	сода	бура		Ag	Zn	Ag	Zn
1	100 ²	–	15	78,5	11,9	3,09	5,21
2	–	–	5	72,14	10,7	без шлакообразован ия	
			5	87,5	5,4		
			5	92,3	1,8		
3	33,7 ³	5	5	82,2	7,6		
			5	86,7	4,3		
			5	91,5	1,7	0,14	0,86

Предполагается, что при единовременной загрузке восстановителя содержание цинка в черновом серебре значительно больше, чем при дробной подаче. Для уточнения данного предположения, были проведены исследования по изучению влияния восстановителя при его дробной подаче на изменения концентрации цинка в черновом серебре. В качестве объекта исследования были выбраны серебряно – цинковые аккумуляторы марки

¹ Количество используемых флюсов были определены экспериментально.

² Оптимальный кол. флюса, установлено экспериментальным путем.

³ Так же...

СЦК – 45А, содержащие серебра – 36 %, цинка – 40 %. В качестве восстановителя был использован мелкодробленый графит, в качестве флюса – сода и бура. Во всех опытах продолжительность плавки составляла три часа. Результаты приведены в таблице .2.3.

Как видно из таблицы, при дробной подаче графита достигается значительное повышение содержания серебра и отчистки чернового металла от цинка. В связи с этим, можно отметить, что восстановительная плавка аккумуляторного лома с умеренно низким содержанием свинца даёт положительный результат. Однако и при дробной подаче возможно большие потери серебра с отходящими парогазовыми смесями, что делает данный процесс также нерентабельным.

Глава 3 Исследование и разработка технологии извлечения серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, окислительной плавкой

3.1 Теоретические предпосылки создания технологии переработки серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, окислительной плавкой

Из предыдущей главы видно, что восстановительная плавка ввиду низкой степени отчистки серебра от примесей, длительности процесса и больших потер целевого компонента, связанных в основном с отходящими парогазовыми смесями, не дало положительных результатов. В связи с этим предполагается, что если вести плавку в окислительной атмосфере при температуре 1100 – 1200 °С возможно достичь полного окисления примесей с последующим ошлакованием флюсами. При таких температурах окислить серебро практически невозможно, в то время как остальные металлы имеют достаточно прочную химическую связь с кислородом.

По давлению диссоциации окислов (равновесное давление кислорода при диссоциации оксида) можно судить о прочности химических связей и о сродстве металлов к кислороду. Чем больше давление диссоциации, тем меньше прочность химических связей оксида. На диаграмме (рисунок 3.1) приведены данные о давлениях диссоциации различных оксидов в координатах $\lg P_{O_2} - t$.

На различном сродстве к кислороду основаны все процессы окислительного рафинирования металлов. В этих процессах приходится иметь дело с двумя фазами – металлом и шлаком. Окислительное рафинирование состоит из двух основных стадий:

1. Окисление примесей;
2. Отделение образовавшихся окислов от металла.

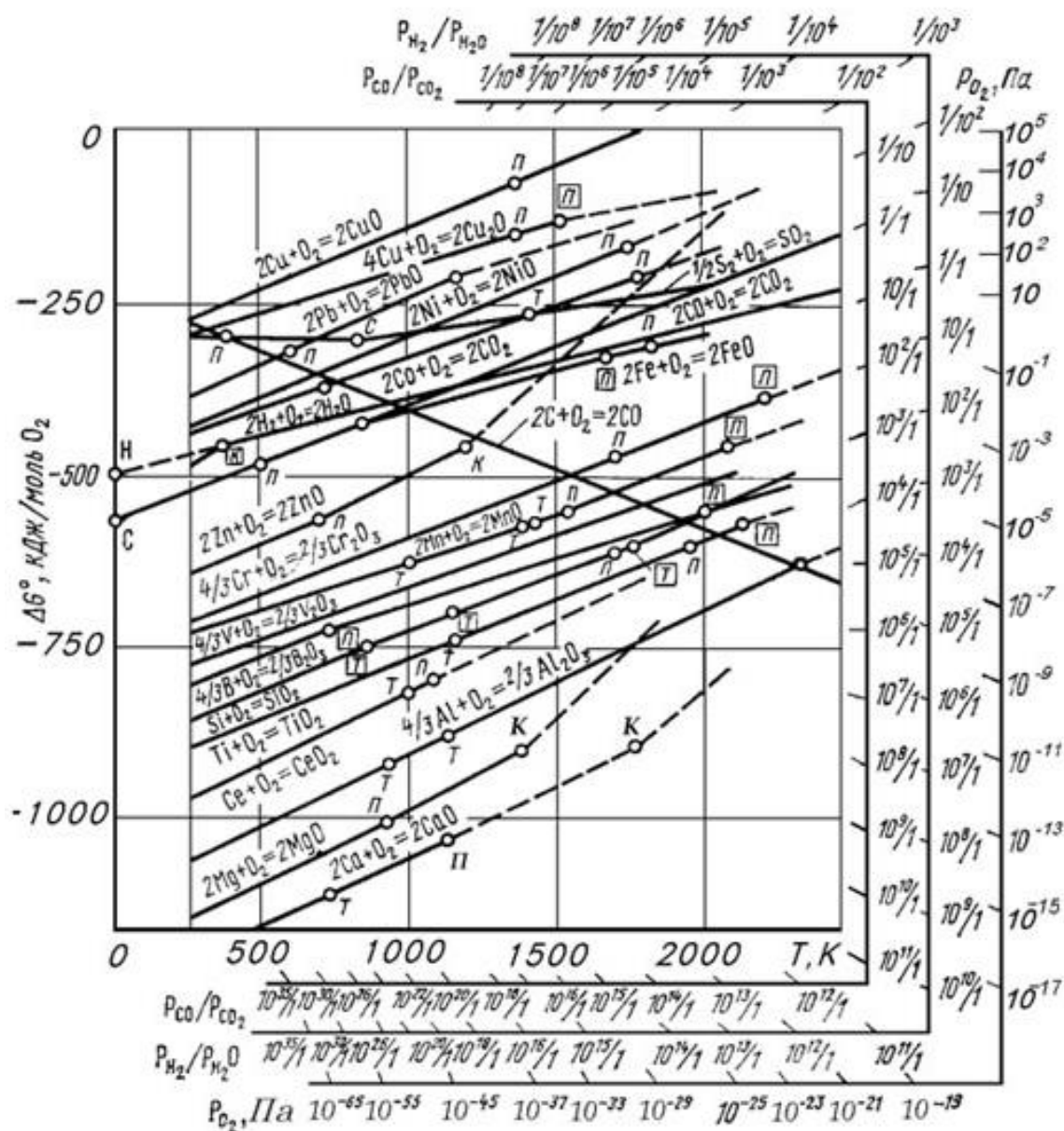
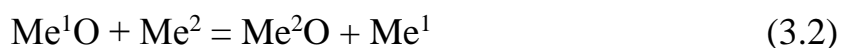


Рисунок 3.1 – Давления диссоциации оксидов металла

Согласно теории металлургических процессов при окислении металлического расплава путем подачи воздуха или другого окислителя, сначала окисляется составляющий основу расплава рафинируемый металл с образованием оксида MeO , а затем он отдает свой кислород примесям, которые обладают большим сродством к кислороду, т. е. процесс протекает по уравнениям:





Однако в нашем случае серебро при рабочих температурах плавки 1100 – 1150 °С не может присутствовать в расплаве в форме оксида, так как величина $P_{\text{O}_2}/\text{Ag}_2\text{O} > 0,21$ атм., где 0,21 – парциальное давление кислорода воздуха, поэтому будет происходить непосредственное окисление примесей.

Из ряда примесей, присутствующих в металлической ванне при окислительном рафинировании, в первую очередь должны окисляться примеси с меньшим давлением диссоциации окислов. Однако, свое влияние на порядок окисления примесей оказывает и концентрация последних в основном металле. При достаточно высокой концентрации примеси со сравнительно малым сродством к кислороду, в первую очередь может окисляться именно эта примесь [18].

Кроме этого, давление диссоциации оксида зависит от концентрации оксида и его растворимости в шлаках, чем больше концентрация оксида в шлаках, тем медленнее идет процесс окисления примесей, пока не наступает равновесие [19].

При равновесии, давления диссоциации окислов всех примесей и основного металла становятся равными:

$$P_{\text{O}_2}^{1/2} = \frac{A_{\text{Me}^1\text{O}}}{K'_{\text{A}_{\text{Me}^1}}} = \frac{A_{\text{Me}^2\text{O}}}{K''_{\text{A}_{\text{Me}^2}}} = \frac{A_{\text{Me}^3\text{O}}}{K'''_{\text{A}_{\text{Me}^3}}} \quad (3.3)$$

где,

$A_{\text{Me}^1\text{O}}; A_{\text{Me}^2\text{O}}; A_{\text{Me}^3\text{O}}$ – концентрация различных оксидов в шлаковой фазе;

$A_{\text{Me}^1}; A_{\text{Me}^2}; A_{\text{Me}^3}$ – концентрация различных металлов (примесей) в металлической фазе;

K', K'', K''' – константы, отражающие природу каждого из окисленных металлов.

Константы тем больше, чем меньше растворимость примеси в основном металле и меньше давление диссоциации оксида, или чем больше нормальное сродство металла – примеси к кислороду. Чем больше эта константа, тем меньше должна быть остаточная концентрация металла – примеси в рафинируемом металле [20].

Таким образом, примесь удаляется из металла тем полнее, чем больше ее нормальное сродство к кислороду, чем меньше растворимость ее в рафинируемом металле и чем больше растворимость оксида примеси в шлаке [21].

Реакция окислительного рафинирования экзотермична. Поэтому повышение температуры сдвигает равновесие влево в сторону более высоких остаточных концентраций примесей, что отрицательно сказывается на результатах рафинирования.

Обобщая все вышесказанное, можно заметить, что при окислительной плавке аккумуляторного лома в первую очередь будет окисляться цинк, так как он обладает наибольшим сродством к кислороду и по содержанию в ломе также занимает первое место.

Поскольку цинк присутствует в шихте (конкретно в аккумуляторном ломе), отчасти и в виде оксида – ZnO , в данном случае, речь будет идти о том, чтобы удержать его в окисленной форме и связать, растворить в шлаке, не позволяя восстановиться до металлического цинка за счет сгорания до CO присутствующих в шихте органических соединений (капроновой пленки, гидратцеллюлозной пленки и других) [21].

Присутствие свинца в аккумуляторном ломе при окислительной плавке играет важную роль. Поскольку в случае его отсутствия иногда для окислительного рафинирования серебра в качестве основного металла, аккумулирующего в себе кислород и передающего его другим примесям, применяют свинец, который специально добавляют к расплаву серебра.

Так как цинк в шихте присутствует в значительном количестве то при определенной (насыщенной) концентрации его оксидов в шлаке должно

наступать равновесие, которое будет ограничивать дальнейшее удаление цинка из серебра и будет зависеть от природы шлака, а именно от его способности растворять в себе оксид цинка [24].

При плавке будут окисляться металлы: железо, олово, никель, свинец и в последнюю очередь – медь. Все сказанное относительно взаимодействия оксида цинка со шлаком остается в силе и для оксидов других металлов, с учетом того, что количество последних будет значительно меньше количества оксида цинка.

3.2 Изучение влияния технологических параметров при плавке аккумуляторов в окислительной атмосфере

Из предыдущей главы видно, что применение восстановительной плавки при извлечении серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец нецелесообразно. Это в большей степени связано с большими безвозвратными потерями серебра с отходящими парогазовыми смесями. Кроме того, как было отмечено ранее, при плавке в восстановительной атмосфере не удастся достичь полного рафинирования (очистки от примесей) серебра. Цинк возгоняется, а свинец, концентрируясь в черновом серебре, ухудшает качество получаемого продукта.

Анализ литературных данных показывает, что до настоящего времени не были проведены исследования по разработке технологии извлечения серебра из аккумуляторного лома, содержащего наряду с цинком, значительное количество свинца. В то же время имеются данные о переработке серебряно – цинковых аккумуляторов плавкой в окислительной атмосфере. В связи с этим нами были впервые проведены серии экспериментов по разработке рациональной технологии извлечения серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец окислительной плавкой. В результате этого, как предполагается в литературе, цинк и свинец

окисляясь, связываются с флюсами и переходят в основном, в шлаковую фазу в виде их силикатов.

Как следует из литературы, оксид свинца окисляет цинк и переходит в металлическую форму. Поэтому, возможно, *единовременного* окисления свинца наряду с цинком в присутствия флюса с ошлакованием их в виде силикатов не происходит. Исследования посвященные данной тематике не проводились. Поэтому, учитывая состав исследуемого аккумуляторного лома, необходимо уделять внимание изучению поведения силикатных соединений свинца в присутствии металлического цинка, что является весьма важным технологическим параметром.

3.2.1 Изучение поведения различных соединений свинца в присутствии металлического цинка в процессе плавки

Как было отмечено ранее, металлический цинк взаимодействует с оксидом свинца с последующим восстановлением его до металлической формы. Исследование по изучению влияния металлического цинка на восстановление других соединений свинца в литературе отсутствуют.

Качественным рентгенофазовым анализом в аккумуляторном ломе обнаружены различные соединения свинца и цинка. С целью определения количественного содержания этих соединений в аккумуляторном ломе, материал был подвергнут количественному рентгенофазовому анализу. Результаты приведены в таблице 3.1.

Как видно из таблицы, в большей части цинк находится в металлической форме, в то время как в оксидной форме - 18,05 %. В форме ферритов около - 2 %. Свинец также в основном содержится в металлической форме, но при этом 1/3 часть находится в форме оксидов. В процессе плавки, возможно, также образование силикатов, как цинка, так и свинца. Именно поэтому изучение поведения этих компонентов, как в металлической форме, так и в различных соединениях имеет научный интерес и предопределяет

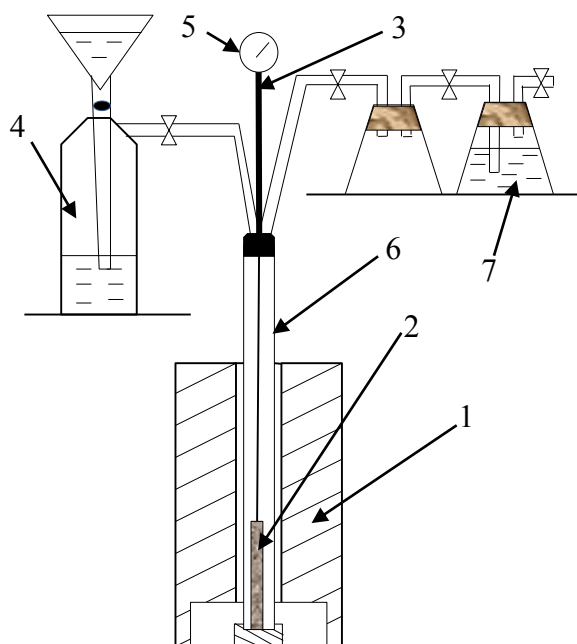
обоснованность выбора той или иной технологии. С этой целью проведены исследования при использовании следующих модельных систем: $\text{Zn} - \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Zn} - 2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Zn} - \text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 3.1 – Результаты количественного рентгенофазового анализа по цинку и свинцу

Компоненты	Цинк, %		Свинец, %	
	Содержание	Распредел.	Содержание	Распредел.
В металлической форме	16,4	80,00	9,40	65,28
Оксиды	3,7	18,05	4,80	33,33
Ферриты	0,4	1,95	н.о.	н.о.—
Суммарное	20,5	100	14,20	100

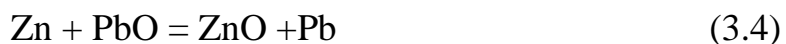
Система $\text{Zn} - \text{PbO}$. Данные о восстановлении свинца из его оксида цинком в литературе имеются. Однако, условия процесса и поведения их в процессе правки при различных температурах не приведены. Для изучения данной системы опыты были проведены на установке, изображённой на рисунке 3.2, по следующей методике.

Рисунок 3.2 – Схема установки: 1 – электропечь; 2 – тигель с навеской; 3 – термопара; 4 – газометр с аргоном; 5 – милливольтметр; 6 – кварцевая трубка; 7 – запорная склянка с водой.



Навески оксида свинца
предварительно измельченного до
крупности 0,2 мм и гранулированного

цинка имеющего крупностью 0,5 мм смешивали в стехиометрическом соотношении по реакции



Навеску помещали в алундовый тигель, а последний – в кварцевую трубку. Кварцевая трубка закрывалась пробкой. Затем насосом из трубки откачивали воздух до 0,1 атм., и система заполнялась азотом, очищенным от кислорода. Для лучшей очистки системы от воздуха эта операция повторялась дважды. Азот очищался от кислорода пропусканием через нагретую до 800 °С титановую стружку. На подготовленную таким образом кварцевую трубку с навеской надвигалась электропечь, нагретая до заданной температуры. Температура в электропечи поддерживалась автоматически. После определенной выдержки при заданной температуре кварцевую трубку вынимали из электропечи и охлаждали. Затем пробу проанализировали для определения количества непрореагировавшего цинка. Результаты исследований приведены на рисунке 3.3.

Из графика видно, что восстановление оксида свинца до металлической формы цинком начинается от 600 °С и с увеличением продолжительности незначительно повышается. С повышением температуры влияние продолжительности опыта на степень восстановления оксида свинца снижается, при этом степень восстановления свинца с повышением температуры от 700 до 800 °С резко возрастает. Это объясняется тем, что над поверхностью материала появляется заметное количество паров цинка, вследствие которого увеличивается поверхностный контакт реагирующих веществ (газообразного цинка с глетом). Исходя из этого, можно сделать вывод, что пары цинка взаимодействуют с PbO более интенсивно, чем металлический цинк. Наиболее полное восстановление достигается при температуре 1100 °С.

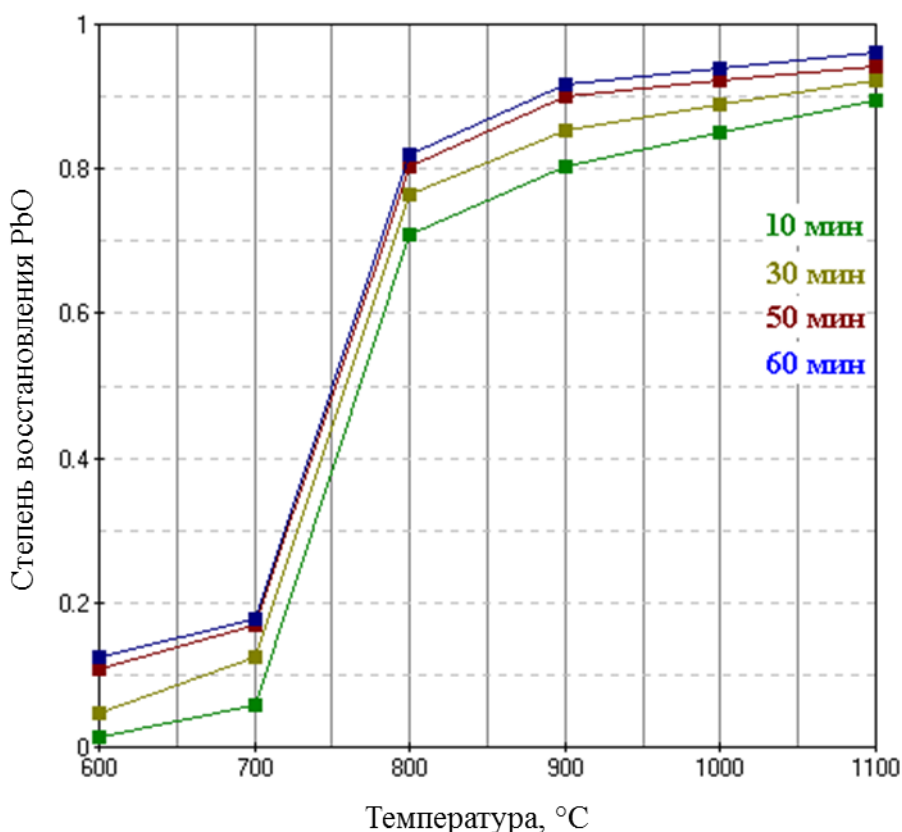


Рисунок 3.3 – Степень восстановления оксида свинца металлическим цинком при различной температуре и продолжительности процесса

После опыта материал был подвергнут качественному рентгенофазовому анализу, который демонстрировал в большей степени присутствие ZnO и следы PbO. Таким образом, учитывая вышеизложенное можно утверждать, что восстановление оксида свинца металлическим цинком действительно протекает по реакции 3.4.

С целью термодинамической оценки определения характера и направления протекания реакции 3.2 произведены расчеты. Для этого применялась развернутая формула Гиббса–Гельмгольца (формула 3.5), позволяющая произвести расчет изменения свободной энергии Гиббса и констант равновесия химических реакций в зависимости от изменения температуры.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (3.5)$$

Исходные термодинамические данные были заимствованы из термодинамических характеристик веществ, опубликованных в справочной литературе и международно–признанных базовых термодинамических справочниках (база данных ТКВ, автоматизированная система термодинамических данных «Инвантермо»). Для термодинамического расчета использовали программы «HSC chemistry» и ThermoBase 2.15. Значения энтальпии и энтропии компонентов реакции рассчитаны по следующим формулам:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{np}} C_{P_1} dT + \Delta H_{np}^0 + \int_{T_{np}}^{T_{пл}} C_{P_2} dT + \Delta H_{пл}^0 + \int_{T_{пл}}^T C_{P_3} dT \quad (3.6)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{np}} \frac{C_{P_1}}{T} dT + \Delta S_{np}^0 + \int_{T_{np}}^{T_{пл}} \frac{C_{P_2}}{T} dT + \Delta S_{пл}^0 + \int_{T_{пл}}^T \frac{C_{P_3}}{T} dT \quad (3.7)$$

Таким образом, изобарно–изотермический потенциал реакции 3.5, приведенный в таблице 3.2 при различных температурах, свидетельствует о термодинамической вероятности восстановления окиси свинца металлическим цинком.

Таблица 3.2 – Изобарно–изотермический потенциал реакции

T °C	ΔH	ΔS	ΔG	K	Log(K)
600	–137,067	–8,545	–129,606	5,68E+07	7,754
700	–137,781	–9,318	–128,712	8,12E+06	6,909
800	–138,577	–10,097	–127,742	1,65E+06	6,218
900	–165,046	–32,958	–126,382	4,24E+05	5,628
1000	–166,423	–34,084	–123,029	1,12E+05	5,048
1100	–167,737	–35,078	–119,569	3,54E+04	4,549
1200	–168,983	–35,954	–116,017	1,30E+04	4,114

Как видно из таблицы, с повышением температуры термодинамическая вероятность протекания реакции 3.4 возрастает.

Система Zn – PbO·SiO₂. Силикаты свинца были получены путем спекания окись свинца марки «ч.д.а» с чистым кремнеземом.

При изучении данной системы были проведены исследование при тех же условиях, что и окись свинца с той лишь разницей, что по стехиометрии количество металлического цинка составила 2,6 г. Результаты приведены на рисунке 3.4.

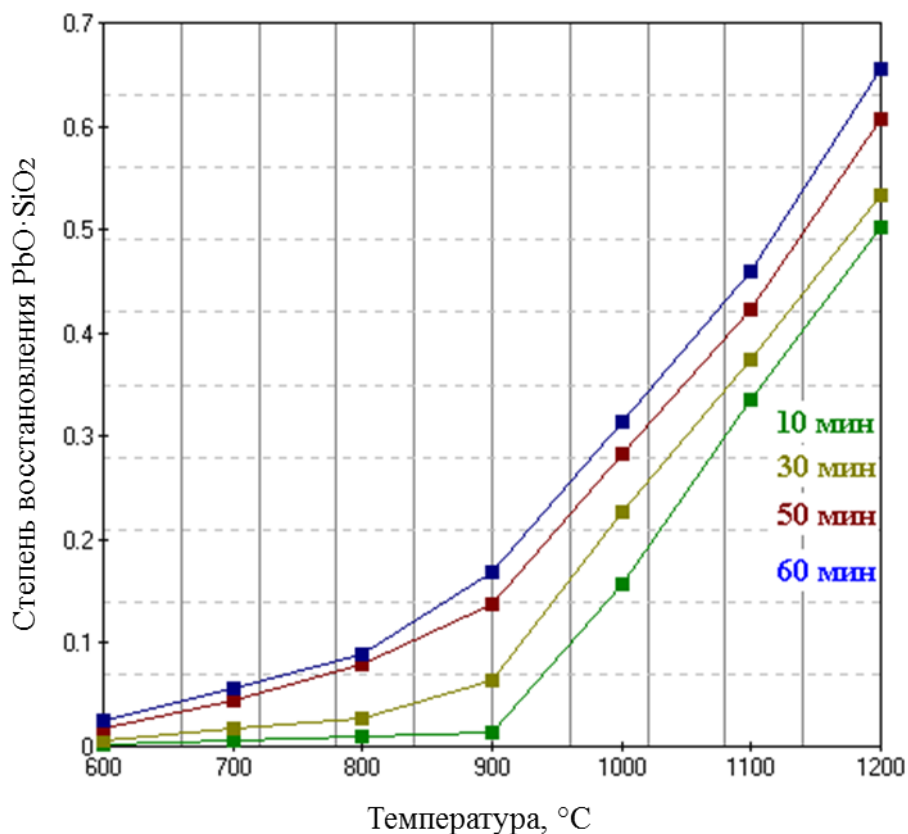
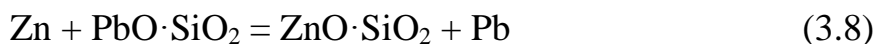


Рисунок 3.4 – Степень восстановления метасиликата свинца металлическим цинком при различной температуре и продолжительности процесса

Из рисунка видно, что восстановление начинается от 600 °C. Увеличение продолжительности процесса при этой температуре мало сказывается на степень восстановления. Повышение температуры выше 900 °C приводит к резкому повышению степени восстановления. Наиболее полное восстановление достигается при температуре 1200 °C. Предполагается, что процесс восстановления метасиликата протекает по следующей реакции



Также были исследованы возможности восстановления свинца металлическим цинком из ортосиликата, протекающей предположительно по следующей реакции:

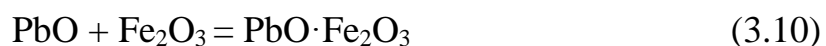


Результат исследования показали, что ортосиликат свинца восстанавливается по аналогичным закономерностям, что и метасиликат свинца, но при этом степень восстановления ортосиликата свинца выше. Это также подтверждается термодинамическими расчетами, позволяющими определить вероятность протекания предполагаемых реакций с участием орто– и метасиликата свинца, представленных в таблице 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 – Изобарно–изотермический потенциал реакций при различных температурах с участием метасиликата свинца

T °C	ΔH	ΔS	ΔG	K	Log(K)
600	–129,211	–15,496	–115,68	8,34E+06	6,921
700	–130,825	–17,25	–114,039	1,32E+06	6,122
800	–166,581	–51,752	–111,043	2,54E+05	5,405
900	–167,346	–52,437	–105,83	5,16E+04	4,712
1000	–167,647	–52,686	–100,57	1,34E+04	4,127
1100	–167,479	–52,561	–95,305	4,22E+03	3,626
1200	–166,837	–52,111	–90,069	1,56E+03	3,194

Система Zn – PbO·Fe₂O₃. Феррит свинца получали сплавлением смеси окислов свинца и железа в близком к стехиометрическому соотношению по реакции



Оксида свинца добавляли несколько больше стехиометрического количества, так как часть его при нагревании улетучивается. Получение феррита свинца подтверждено рентгенофазовым, рентгеноструктурным и петрографическими анализами. Химический анализ состава полученного феррита был следующий, %: Pb – 53,18 и Fe – 28,94, что соответствует составу феррита свинца.

Таблица 3.4 – Изобарно–изотермический потенциал реакций при различных температурах с участием ортосиликата свинца

T °C	ΔH	ΔS	ΔG	K	Log(K)
600	–278,859	–26,892	–255,379	1,90E+15	15,279
700	–280,412	–28,576	–252,603	3,63E+13	13,56
800	–281,805	–29,941	–249,674	1,43E+12	12,154
900	–282,976	–30,985	–246,625	9,59E+10	10,982
1000	–283,832	–31,688	–243,489	9,79E+09	9,991
1100	–284,263	–32,016	–240,3	1,39E+09	9,142
1200	–284,146	–31,937	–237,099	2,56E+08	8,408

Исследование по изучению восстановления свинца из его ферритов металлическим цинком проводили в интервале 300 – 1200 °C и выдержке 10 – 60 минут. Результат исследования приведены на рисунке 3.5.

Из этих данных видно, что на степень восстановления свинца из его феррита большое влияние оказывает продолжительность опыта. Начиная с температуры 300 до 800 °C степень восстановления идет медленнее. По–видимому, замедление процесса восстановления свинца в этом интервале температур объясняется ухудшением контакта между реагирующими веществами. Начиная с 900 °C, наблюдается резкое увеличение количества восстановленного свинца, что можно объяснить улучшением контакта и

взаимодействия между ферритом свинца и парообразным цинком. Дальнейший подъем температуры способствует росту степени восстановления свинца, вместе с этим влияние продолжительности опыта на ее рост снижается.

Можно отметить, что восстановление оксидов и силикатов свинца металлическим цинком начинается от 600 °С, а феррита свинца – от 300 °С. Наиболее полное восстановление оксида свинца начинается при 1100 °С, феррита, ортосиликата и метасиликата при 1200 °С. Из-за отсутствия термодинамических данных изобарно–изотермический потенциал реакции 3.10 не был рассчитан.

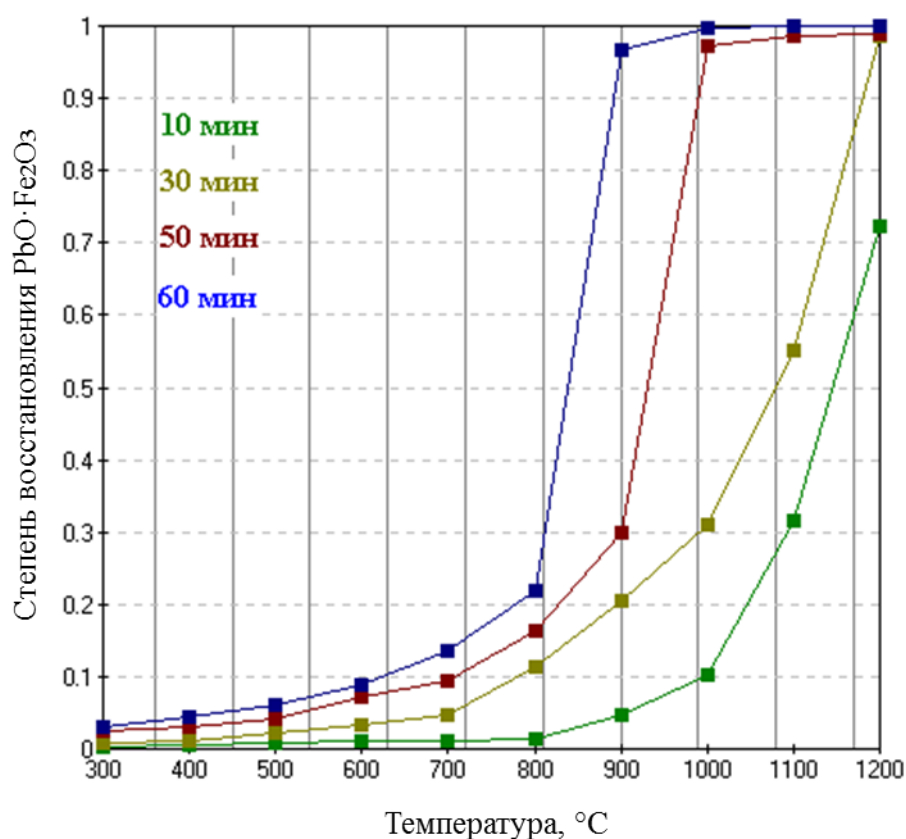


Рисунок 3.5 – Степень восстановления феррита свинца металлическим цинком при различной температуре и продолжительности процесса

Исходя из изложенного, следует отметить, что единовременной отчистки серебра от цинка и свинца достичь не удастся, так как совместное присутствие этих элементов и их соединений в аккумуляторном ломе при

плавке приводит к окислительно – восстановительным процессам без участия каких либо третьих продуктов. В результате образуется два продукта окись свинца который переходит в шлак и свинец – остается в черновом серебре до того момента, когда не происходит почти полное окисление цинка. После этого возможно происходит окисление свинца с образованием легколетучего глета. В связи с этим целесообразно было бы окислить и ошлаковать оксиды цинка на начальной стадии, затем окислить свинец, который впоследствии возгоняется в виде легколетучего глета.

С учётом того, что цинк окисляясь до ZnO предположительно переходит при окислительной плавке в шлаковую фазу, исследовано изменение вязкости шлака.

3.2.2 Исследование вязкости шлака на основе оксида цинка

Вязкость является одним из важнейших физических свойств шлаковых расплавов. Это свойство, в основном, определяет степень завершенности окислительно – восстановительных реакций и процесса ликвационного разделения фаз, и, в конечном итоге, механические потери металлов со шлаками [86 – 88].

В литературе имеются данные о том, что наиболее предпочтительным является плавка серебряно – цинковых аккумуляторов на боратный шлак [6]. При этом отмечается, что невозможно увеличить содержание оксида цинка в боратных шлаках выше 25 – 35 % из-за появления твердых ваз. Также при этом возможен высокий удельный расход флюсов: на 1 кг массы электродов расходуется до 0,85 кг буры. Обнаружено, что в боратный шлак переходит до 6 – 8 % серебра. Высокое содержание серебра в шлаке было связано с неполным разделением металлической и шлаковой фазы в процессе отстаивания расплава. В задачу настоящего исследования входит поиск жидкотекучих шлаковых систем с более высоким содержанием оксида цинка,

что позволило бы существенно улучшить показатели по извлечению серебра из аккумуляторного лома.

Нами предложено использовать шлак на основе оксида натрия и диоксида кремния (оксид кварца), температура плавления которого при соотношении диоксида кремния (оксид кварца) 75 %, и оксид натрия – 25 % равно 782 °С, причем источником Na_2O должна быть вводимая в шихту сода. Известно, что щелочи понижают температуру плавления шлаков. Введение Na_2O в шлак может осуществляться добавкой в шихту не только соды, но и также NaCl или Na_2SO_4 . Поваренная соль является самым дешевым флюсом, однако в процессе плавки с её участием неизбежно образование летучих хлоридов металлов, следовательно, и их потери [89].

Сульфат натрия плавится при 884 °С без разложения, которое в присутствии SiO_2 происходит медленно, а при добавке углерода ускоряется. При этом происходит образование $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Сода реагирует с SiO_2 энергичнее, чем Na_2SO_4 , что известно из величин изобарных потенциалов реакций при различных температурах, приведенных в работе [89].

Из поведения различных солей при плавке следует отдать предпочтение соде, так как сода содержит больше Na_2O (58,5%) и легче реагирует с SiO_2 [89].

Необходимо отметить, что при исследовании смеси ZnO , Na_2O , SiO_2 использовали оксид цинка марки «ч.д.а».

Известно множество методов измерения вязкости жидких сред: метод капиллярного истечения, метод падающего шарика, ротационный и вибрационный методы [90]. Однако для исследований вязкости шлаковых расплавов при высоких температурах широкое распространение получили последние два, в связи с их большей универсальностью и сложностью проведения эксперимента первых двух. В настоящей работе предпочтение было отдано ротационному методу определения вязкости расплавленных сред при высоких температурах. Метод обладает рядом преимуществ: широкий диапазон измеряемых значений – от 10^{-3} до 10^3 Па·с, возможность

использования различных по материалу и геометрическим размерам цилиндрических измерительных элементов, простая и надежная конструкция вискозиметра и удобство его использования, прямое получение значений измеряемых величин без выполнения вычислительных процедур по определению вязкости, относительная простота проведения эксперимента при высокой точности получаемых экспериментальных данных, а именно: точность $\pm 1 \%$, воспроизводимость результатов $\pm 0,2 \%$

Сущность ротационных методов заключается в том, что исследуемую жидкость помещают в зазор между двумя поверхностями правильной геометрической формы. Одна из поверхностей приводится во вращение с постоянной скоростью. При этом вращательное движение передается жидкостью к другой поверхности. Момент вращения, передаваемый от одной поверхности к другой, является мерой вязкости жидкости. Для измерения крутящего момента вторая поверхность соединяется с динамометрическим устройством. Вторая поверхность может быть неподвижной, в этом случае характеристикой вязкости является тормозящий момент, оказываемый жидкостью на первую вращающуюся поверхность.

В экспериментальных исследованиях использовался низкопористый алунд ввиду его высокой коррозионной стойкости и отсутствия «выталкивающего эффекта» за счет хорошей смачиваемости шпинделя шлаковым расплавом. Каждый шпиндель предварительно подвергался калибровке на стандартной жидкости с известной вязкостью.

Лабораторная установка по измерению динамической вязкости расплавов на основе серийного ротационного вискозиметра BROOKFIELD марки DV-III+, модернизированного под высокотемпературные исследования, представлена на рисунке 3.6.

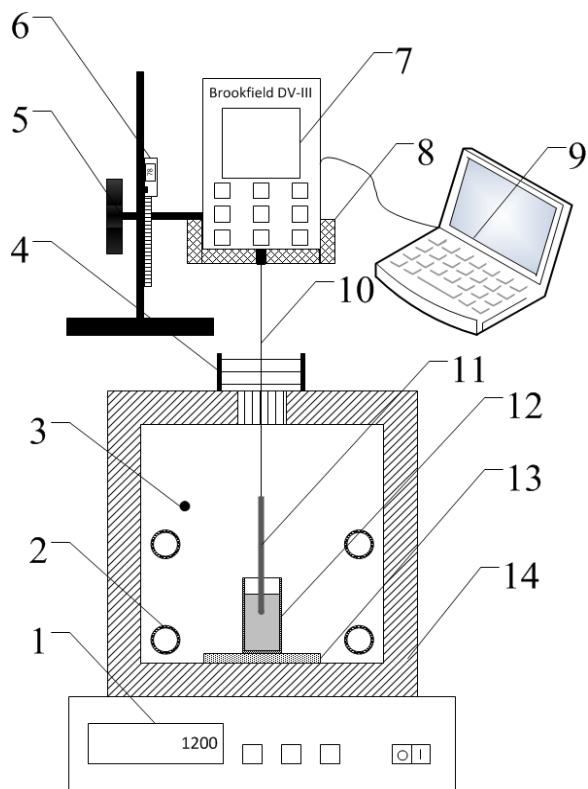


Рисунок 3.6 – Схема экспериментальной установки для измерения вязкости шлаковых расплавов: 1 – контроллер лабораторной печи; 2 – нагревательный элемент печи; 3 – термопара; 4 – защитный трехслойный экран; 5 – подъемный механизм вискозиметра; 6 – цифровой штангенциркуль; 7 – вискозиметр; 8 – дополнительный защитный кожух вискозиметра; 9 – компьютер; 10 – удлинитель; 11 – шпindel; 12 – тигель с исследуемым расплавом; 13 – подставка; 14 – электропечь.

Измерение вязкости шлаковых расплавов проводили в окислительных условиях на установке, состоящей из ротационного вискозиметра, оснащенного компьютером для управления, фиксации, хранения и обработки экспериментальных данных. Работа выполнялась в следующем порядке. Печь с заранее установленным в нее цилиндрическим тиглем с исследуемым образцом шлака нагревалась до верхнего предела температурного интервала измерения вязкости расплава. Затем, при помощи подъёмного механизма вискозиметра, шпindel, закрепленный на специально изготовленном из жаропрочного сплава ERNiCr – 3 (международная классификация AWS) удлинителе, опускался в печь и выдерживался в непосредственной близости от расплава (на расстоянии ~ 5 мм) в течение 5 мин. для выравнивания температур тела шпинделя и шлакового расплава. После прогрева шпинделя на компьютере включалась программа измерения вязкости, и уже вращающийся шпindel опускался до момента его соприкосновения с расплавом. Момент касания фиксировался по резкому изменению показаний вискозиметра, далее шпindel погружался в расплав на заданную глубину, контролируемую электронным штангенциркулем в течение 1 – 2 минут

Измерения вязкости проводились с передачей показаний на жесткий диск компьютера. После выполнения измерений шпиндель медленно поднимался и устанавливался в 5 мм над уровнем шлакового расплава. Затем температура в печи понижалась до следующего исследуемого значения, и измерения повторялись. Результаты измерения приведены на рисунке 3.7.

Как видно из рисунка, при 1100 °С цинково – силикатные расплавы при содержании ZnO от 40 до 60 % имеют вязкости меньше 0,1 Па·с. При 1200 °С вязкость расплавов не превышает 0,05 Па·с вплоть до содержания оксида цинка в расплаве равного 65 %.

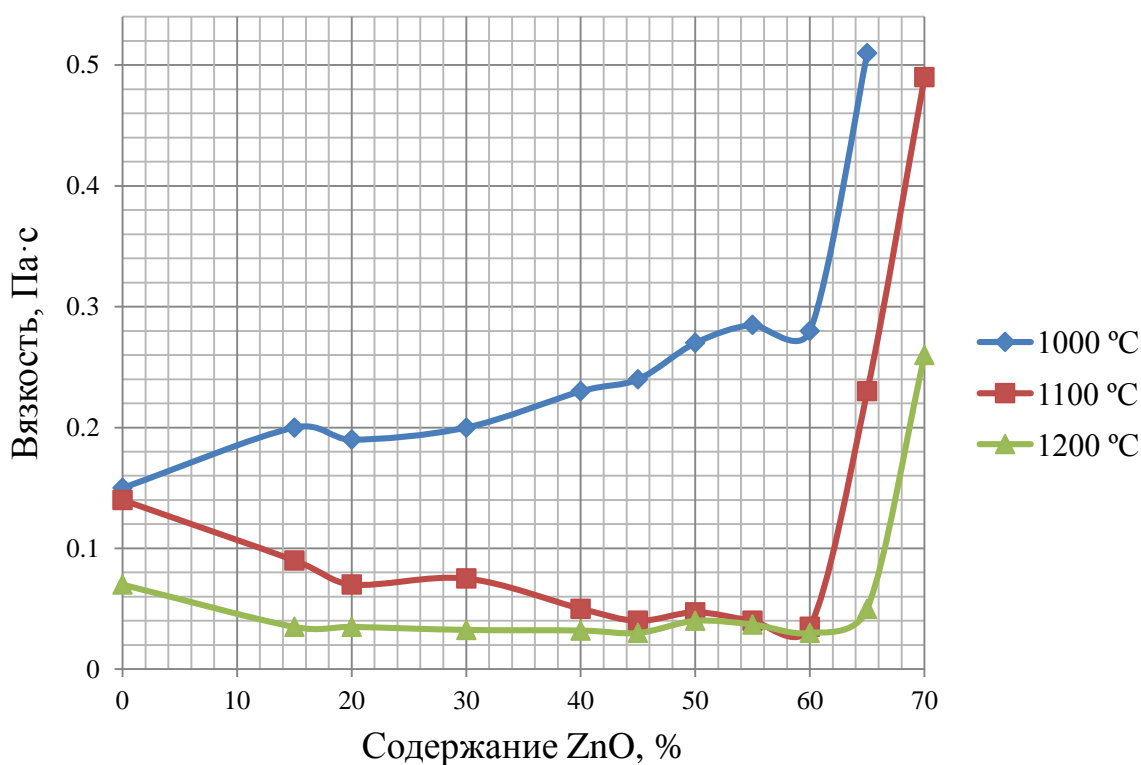


Рисунок 3.7 – Изотермы вязкости расплавов при различных температурах

С учетом полученных данных, количество образующихся оксидов цинка рассчитали исходя из – того, что окисление цинка протекает по следующей реакции



Химическим анализом установлено, что общее содержание цинка в аккумуляторном ломе составляет 20,5 %. Подставляя значения реакции, находим стехиометрическое количество образующихся ZnO, предполагая, что весь цинк находится в металлической форме:

$$\begin{array}{rcl} \text{Zn} & - & \text{ZnO} \\ 20,5 & - & X \end{array} \quad X = 25,5 \% \text{ ZnO}$$

Таким образом, следует соблюдать процентное соотношение флюса к оксиду цинка, исходя из расчета, что количество образуемого ZnO равно 25,5 %.

3.2.3 Исследование плавки серебряно – цинковых аккумуляторов содержащих свинец на высокоцинковистый содово – силикатный шлак

В лабораторных условиях была выполнена серия опытов по извлечению серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов содержащих свинец окислительной плавкой на высокоцинковистый содово – силикатный шлак. Целью эксперимента являлось полное ошлакование цинка на начальной стадии и последующем окислении свинца в форме легколетучего глета. Плавку осуществляли в алуновом тигле в печи Nabertherm. Для этого предварительно готовили шихту из нескольких навесок соблюдая установленную зависимость соотношения флюса к массе продукта (см. рисунок 3.7). Количество флюса из расчета к исходной массе аккумуляторного лома приведено в таблице 3.5.

Эксперименты проводили следующим образом. Предварительно подготовленную навеску шихты засыпали в тигель и аккуратно помещали в печь разогретую до 600 °С. Затем продолжали поднимать температуру до требуемого значения, по достижению которой начинался отсчет времени. После окончания эксперимента шлак отделяли от чернового серебра, взвешивали и анализировали для определения содержания компонентов. Во

всех опытах продолжительность плавки составляла 20 минут. Результаты исследования приведены на рисунке 3.8.

Таблица 3.5 – Количество флюса к массе аккумуляторного лома

№ опыта	Аккумуляторный лом, г	ZnO (см. рисунок 3.7), %	Флюсы, г		Общее количество флюса, г	Масса шихты, г
			SiO ₂	Na ₂ CO ₃		
1	68,9	40	19,8	11,3	31,1	100
2	73,2	45	17,1	9,7	26,8	100
3	76,9	50	14,7	8,7	23,4	100
4	80,3	55	12,6	7,2	19,8	100
5	83,3	60	10,6	6,1	16,7	100

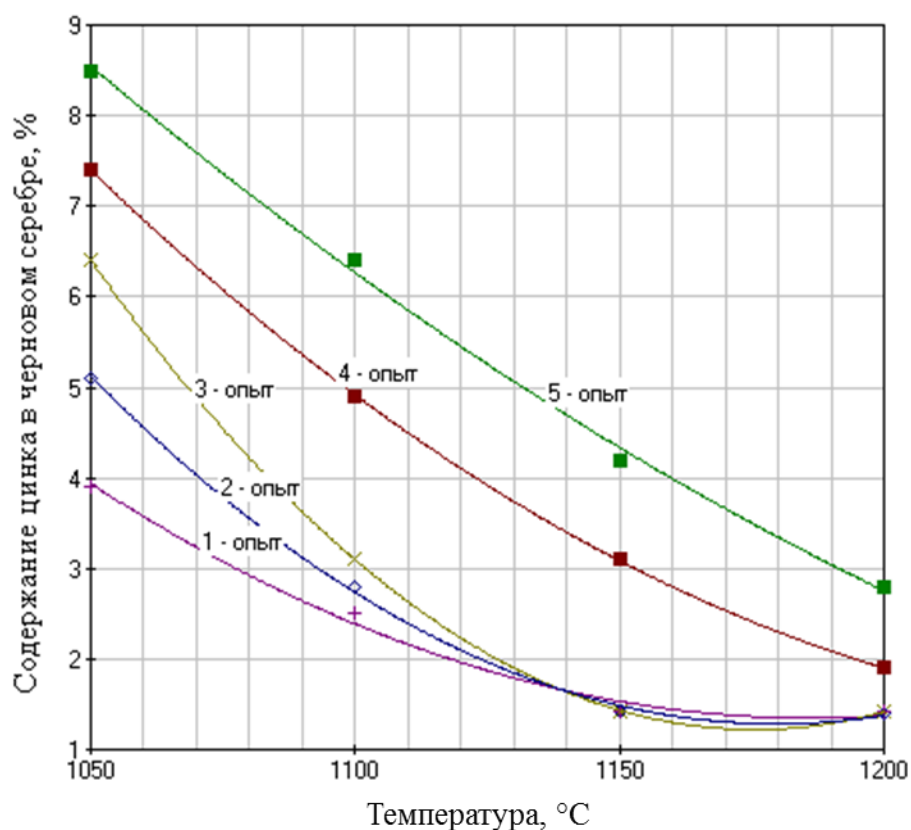


Рисунок 3.8 – Зависимость содержания цинка в черновом серебре от температуры при различной добавке флюса к аккумуляторному лому

Как видно из рисунка, с повышением температуры выше 1100 °С содержание цинка в черновом серебре снижается до 1,42 % при введении флюса в количестве 30 до 45 % к массе лома. При количестве флюса менее 30 % к массе лома содержание цинка в черновом серебре значительно выше. Это объясняется тем, что возможно из-за локального недостатка цинка идет одновременно процесс окисления свинца с образованием оксидов. Последние, в свою очередь связываются с флюсами и переходят в шлаковую фазу, что подтверждено химическим анализом. Было выявлено, что в шлак переходит незначительно количество свинца. Это приводит к недостатку количества флюса, что в конечном итоге отражается на качестве получаемого продукта. Поэтому целесообразно вести процесс при количестве флюса в избытке от теоретически необходимого в зависимости от состава перерабатываемого аккумуляторного лома.

3.2.4 Исследования по изучению влияния продолжительности окислительной плавки на степень удаления примесей

Отчистка черного металла от свинца и цинка плавкой с переводом цинка в шлаковую фазу и удалением свинца в виде легколетучего глета и влияния продолжительности на степень удаления являются важнейшими технологическими показателями, определяющими качество получаемого черного серебра. В этой связи проведены исследования по изучению влияния продолжительности окислительной плавки на содержания компонентов в черновом серебре при следующих условиях: температура 1150 °С; флюса – 40 % к массе лома. Результаты приведены на рисунке 3.9.

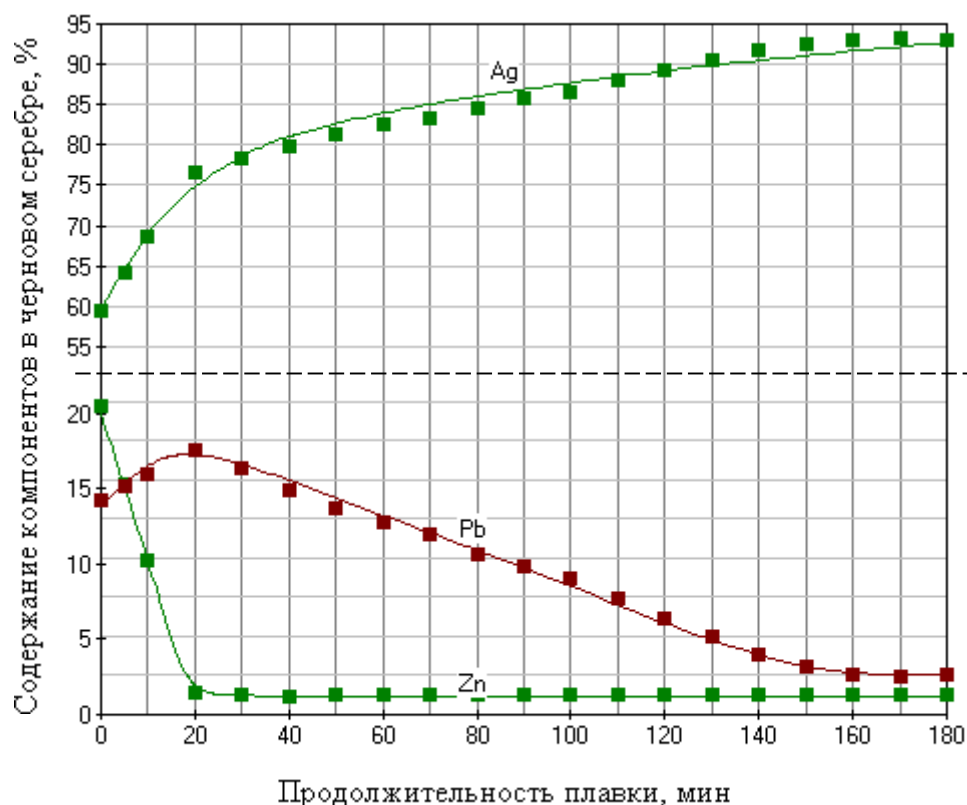


Рисунок 3.9 – Зависимость содержания компонентов в черновом серебре от продолжительности окислительной плавки

Из рисунка видно, что первые 20 минут идет окисление цинка с последующим ошлакованием. При этом, начиная с 8 до 15 минуты в ходе исследования, наблюдалось выделение незначительных паров цинка над поверхностью расплава. Это способствует дополнительному замедлению окисления свинца с образованием легколетучего глета, так как пары цинка являются более сильными восстановителями свинца. Дальнейшее увеличение продолжительности плавки мало сказывается на степени рафинирования цинка. Это означает, что цинк в большей степени перешел в шлаковую фазу. При этом содержание свинца, начиная с 20 до 160 минут, падает, что связано с его окислением. В целом, окислительная плавка с ошлакованием цинка и окислением свинца и его возгонкой в виде глета способствовало получению чернового серебра с содержанием в нем серебра до 93 % за 150 минут.

3.2.5 Влияние продолжительности окислительной плавки на потери серебра

В ходе эксперимента обнаружено, что увеличение продолжительности плавки с одной стороны приводит к увеличению степени отчистки от примесей, а с другой – к возрастанию потерь серебра. В связи с этим были проведены исследования по изучению влияния продолжительности плавки на общие потери серебра и их распределение между шлаком и возгонами. Результаты приведены на рисунке 3.10.

Следует отметить, что с увеличением продолжительности плавки от 5 до 20 минут не наблюдается значительные потери серебра со шлаком, но с отходящими парогазовыми смесями при 10 минутах обнаружено резкое увеличение потерь серебра с отходящим парогазовыми смесями. Это объясняется тем, что начиная с восьми минут (см. рисунок 3.9), как было ранее отмечено, выделяются незначительные количества паров цинка. Часть не успевших окислиться паров и не вступивших в реакцию с оксидными соединениями свинца, возгоняясь, увлекают за собой серебро. В интервале продолжительностей от 20 до 90 минут потери серебра резко увеличиваются вследствие повышения возгонки свинца, который выводится из реакционной зоны. При дальнейшем увеличении продолжительности плавки интенсивность потерь серебра с отходящими парогазовыми смесями снижается. Это связано, по-видимому, с уменьшением содержания свинца в расплаве. В целом, потери серебра со шлаком при продолжительности 140 минут составляет – 2,79 %, с отходящими парогазовыми смесями – 6,51 %.

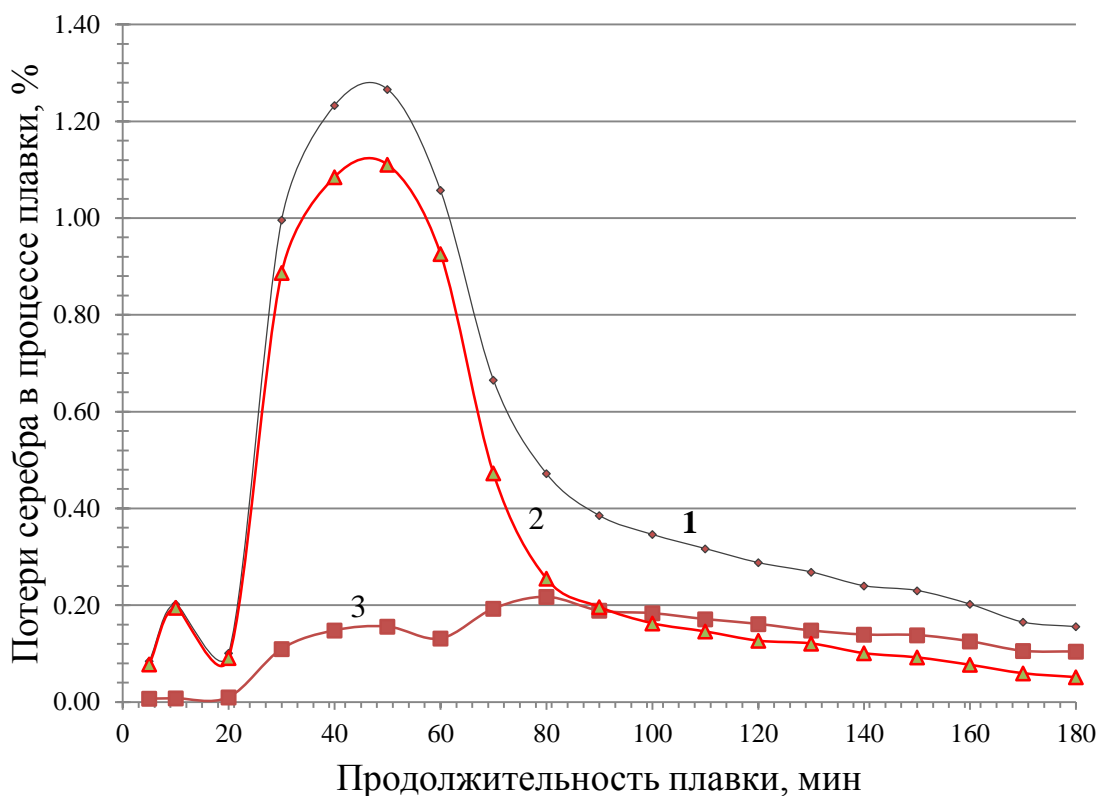


Рисунок 3.10 – Влияния продолжительности окислительной плавки на потери серебра: 1 – общие; 2 – с отходящими парогазовыми смесями; 3 – со шлаком.

Снижение потерь серебра является важнейшим технологическим требованием. Несмотря на то, что достигнута высокая степень рафинирования серебра, высокие его потери делают процесс окислительной плавки нерентабельным. Поэтому дальнейшие исследования были посвящены решению проблем по снижению потерь серебра.

Потери серебра со шлаком. Необходимо отметить, что потери серебра, связанные с переходом его в шлаковую фазу, начиная с 20 минут увеличиваются, что отрицательно сказывается в целом на целесообразности продолжения плавки в присутствии шлака, так как при этой продолжительности как видно из рисунка 3,9, достигается достаточно полное окисление и, возможно, ошлакование цинка. В связи с этим, для снижения потери серебра со шлаком, нами предложено, отделить цинково-силикатный шлак после 20 минут от расплава и полученный расплав подвергать повторной плавке с целью отчистки серебра от свинца

3.2.6 Исследование по снижению потерь серебра при окислительной плавке

С целью снижения потерь серебра со шлаком были проведены исследования по окислительной плавке с отделением цинково-силикатного шлака от расплава, и плавка полученного расплава при следующих условиях: флюс - 40 % к массе лома; температура – 1150 °С; продолжительность – 140 мин. Результаты приведены на рисунке 3.11.

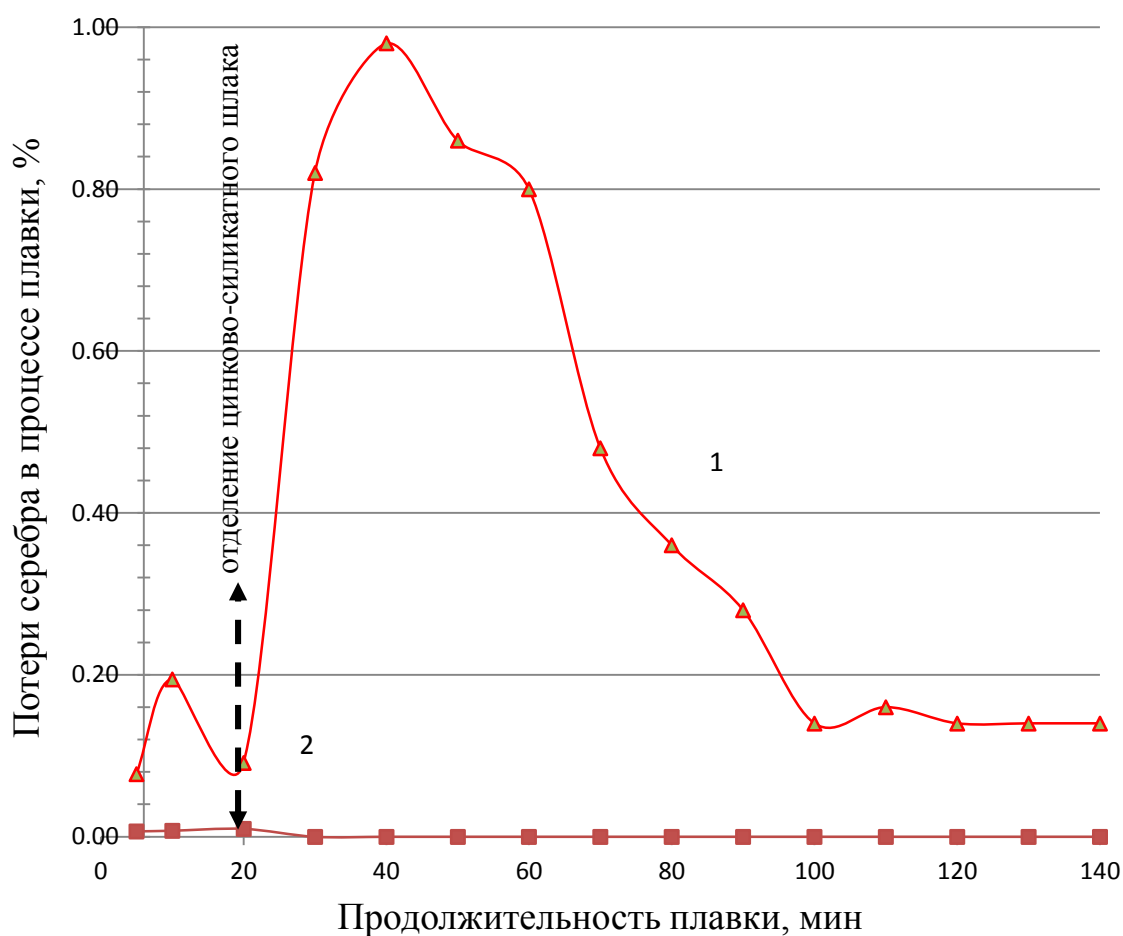


Рисунок 3.11 – Влияния продолжительности плавки с отделением цинково-силикатного шлака на начальной стадии на потери серебра: 1 – с отходящими парогазовыми смесями; 2 – со шлаком

Из графика видно, что потери серебра со шлаком уменьшились с 2,44 до 0,02 % при общей продолжительности 140 минут за счет отделения цинково -

силикатного шлака по достижению 20 минут от расплава и плавка полученного расплава с целью удаления свинца.

Также наблюдается снижение потерь серебра с отходящими парогазовыми смесями с 6,23 до 5,66 % при общей продолжительности 140 минут.

Следует отметить, что общие потери серебра снизились с 8,67 % до 5,66 %.

3.2.7 Исследование по извлечению серебра из серебряно – цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, окислительной плавкой с отделением цинково - силикатного шлака от расплава на начальной стадии

Предполагается, что снижение потерь в конечном итоге, приведет к повышению содержания серебра в черновом металле. В этой связи проведены исследования по изучению поведения компонентов в черновом серебре при окислительной плавке с отделением цинково-силикатного шлака на начальной стадии. Эксперименты проводились при введении флюса в количестве 40 % к массе лома, температуре 1150 °С и продолжительности 140 мин. После 20 минут цинково-силикатный шлак отделялся от черного серебра стандартным способом. Результаты приведены на рисунке 3.12.

Как видно из рисунка, при плавке с отделением цинково-силикатного шлака на начальной стадии при продолжительности 120 мин достигается достаточно полная очистка серебра от примесей. Дальнейшее увеличение продолжительности незначительно влияет на снижение содержания примесей в черновом серебре. Содержание серебра при продолжительности плавки 120 мин составляет 94,1 %. Это говорит о положительном эффекте окислительной плавки с отделением цинково-силикатного шлака на начальной стадии, поскольку при этом содержание серебра в черновом металле на 1,1 % больше, чем при плавке с отделением шлака по окончанию процесса (см. рис. 3.9). Повышение содержания серебра можно объяснить

наиболее полным удалением свинца (плавка с отделением шлака по окончании процесса – $Pb = 2,74 \%$; плавка с отделением шлака на начальной стадии – $Pb = 2 \%$) и снижением потерь серебра со шлаком, поскольку на начальной стадии цинково - силикатный шлак выводится из реакционной зоны во избежание дальнейшего растворения серебра в шлаке. Кроме того частично снижаются потери серебра с отходящими парогазовыми смесями, так как сокращается продолжительность плавки.

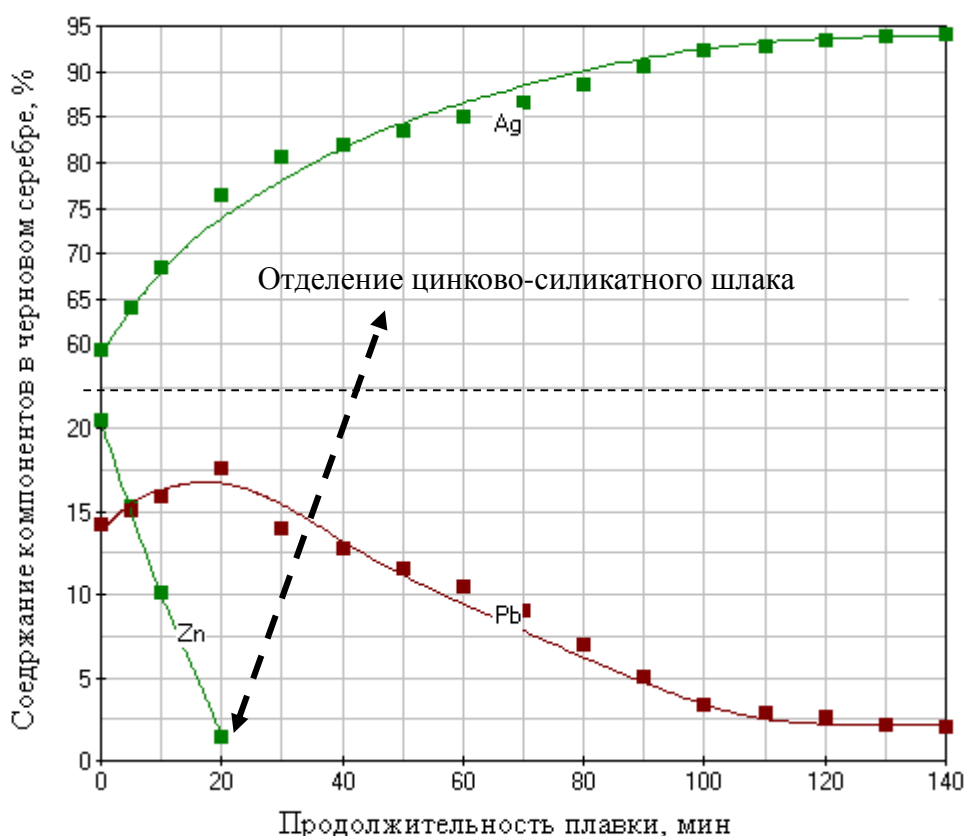


Рисунок 3.12 – Зависимость содержания компонентов в черновом серебре от продолжительности плавки

Полученные результаты не являются удовлетворительными, так как проблема со снижением потерь серебра связанных с отходящими парогазовыми смесями остается не решенной. Эти потери в большей степени начинают возрастать после отделения цинково-силикатного шлака от расплава и плавки полученного расплава с целью удаления свинца.

Предполагается, что можно снизить потери серебра с отходящими парогазовыми смесями на стадии удаления свинца при наведении покровного флюса.

3.2.8 Влияние покровного флюса на потери серебра с отходящими парогазовыми смесями при плавке расплава после отделения цинково – силикатного шлака

Известно, что покровные флюсы, часто применяемые при плавке бронз и латуней и в производстве алюминия, прикрывая собой металл, изолируют его в процессе плавки от соприкосновения с атмосферой и тем самым уменьшают потери металла с отходящими парогазовыми смесями, устраняют степень окисления и возможное ухудшение качества металла.

В связи с этим введение плавки под слоем покровного флюса полученного расплава, после его отделения от цинково-силикатного шлака на начальной стадии, возможно, приведёт к уменьшению потери серебра с отходящими парогазовыми смесями. В этой связи, были проведены исследования по изучению влияния покровного флюса, наведенного на расплав после удаления цинково-силикатного шлака на изменение потерь серебра и содержания свинца в черновом металле в процессе плавки.

Продолжительность плавки составляла 100 минут, так как именно при этом достигнута максимальная отчистка серебра от свинца (см. рисунок 3.12) при плавке без использования покровного флюса. В ходе исследования в качестве покровного флюса, использовали известный флюс состава: 20 - 40 % $MgCl_2$ и 60 - 80 % $NaCl$. [34]. Результаты приведены в таблице 3.6.

Как видно из таблицы введение покровного флюса в количестве 0,5 % приводит в начале процесса к увеличению потерь серебра. Это возможно связано с тем, что данное количество не является достаточным для ликвационной плавки, вследствие чего не было достигнуто расслаивание продукта плавки на черновое серебро и свинцовый шлак. При нехватке

покровного флюса (0,5 %) глет возгоняясь, увлекает за собой серебро. Увеличение потерь с отходящими парогазовыми смесями возможно связано с образованием хлоридов серебра, что способствует повышению потерь его. При этом дальнейшее увеличение количества флюса приводит к значительному уменьшению потерь серебра. Но при этом обнаружено увеличение содержания свинца в черновом металле, что ухудшает качество получаемого металла. Данное обстоятельство объясняется тем, что наведение покровного флюса затрудняет доступ кислорода к свинцу и тем самым не происходит его окисление.

Таблица 3.6 – Влияние покровного флюса, наведённого на расплав после удаления цинково-силикатного шлака, на изменение потери серебра и содержание свинца

№ пп	Количество флюса от массы расплава, %	Содержание компонентов в расплаве, %		Потери серебра, %
		Ag	Pb	
1.	–	93,38	2,64	5,38
2.	0,5	89,89	6,31	5,64
3.	1	86,36	10,03	3,83
4.	1,5	83,11	13,48	1,74
5.	2	81,36	15,34	0,85
6.	2,5	79,29	17,49	0,78
7.	3	78,15	18,68	0,75

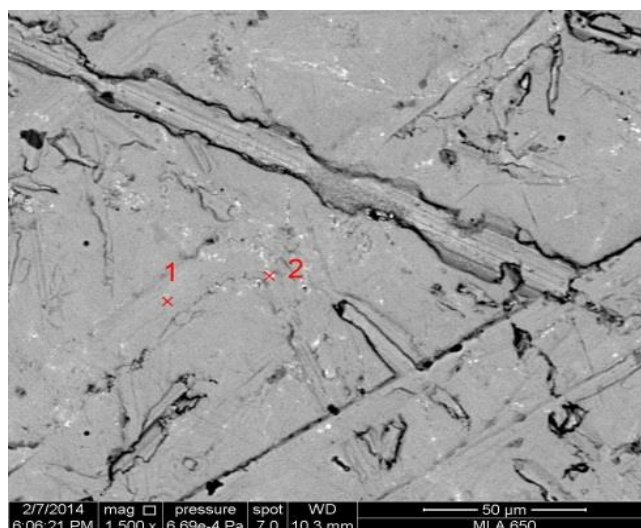
Устранить полностью потери серебра невозможно, так как в процессе плавки под слоем покровного флюса хлориды вступая в реакцию образуют летучие хлориды серебра, которые переходят в шлаковую фазу. Образование хлоридов прекращается с началом расслаивание продуктов плавки, т.е. переходом оксида свинца в шлаковую фазу. Поэтому, как правило, устранить потери серебра невозможно, но достичь минимальных потерь наведением покровного флюса представляется возможным.

Таким образом, полученные данные показали, что повышение количества покровного флюса, наведенного на расплав после удаления цинково - силикатного шлака на начальной стадии, с одной стороны приводит к снижению потерь серебра, но с другой - снижает качество получаемого продукта вследствие снижения степени окисления свинца из-за нехватки кислорода. Это обстоятельство несколько затруднило наше дальнейшее исследование и потребовало проведение литературных изысканий и дополнительных экспериментов. В результате было обнаружено, что возникшую проблему можно решить путем быстрого охлаждения расплава после удаления цинково-силикатного шлака, вследствие которого решается проблема удаления свинца, даже при полном покрытии поверхности выплавляемого металла покровными флюсами.

3.2.9 Исследования по изучению влияния скорости охлаждения расплава после удаления цинково-силикатного шлака на изменение содержания компонентов в черновом металле и потери серебра

Известно, что серебро обладает свойством абсорбировать в расплавленном состоянии до 20 объемов кислорода на 1 объем металла. В то же время установлено, что при охлаждении (при естественных условиях) расплава серебра идет обратный процесс абсорбции – десорбция кислорода. Однако, предварительными исследованиями установлено, что скорость десорбции можно уменьшить при скоростном охлаждении расплава. Имеются данные о том, что если удастся сохранить абсорбированный кислород в расплаве после его охлаждения, то при повторном нагревании его активность повышается.

Учитывая изложенное, были подготовлены два образца после плавки при скоростном охлаждении и охлаждении в естественных условиях для микро-рентгеноструктурного анализа на содержания кислорода и компонентов. Результаты представлены на рисунках 3.13 А и 3.13 Б.



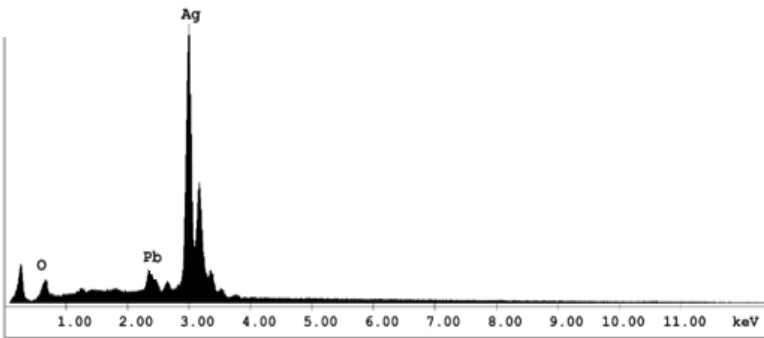
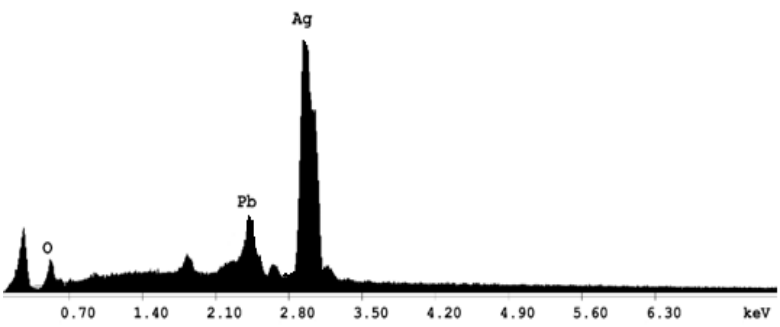
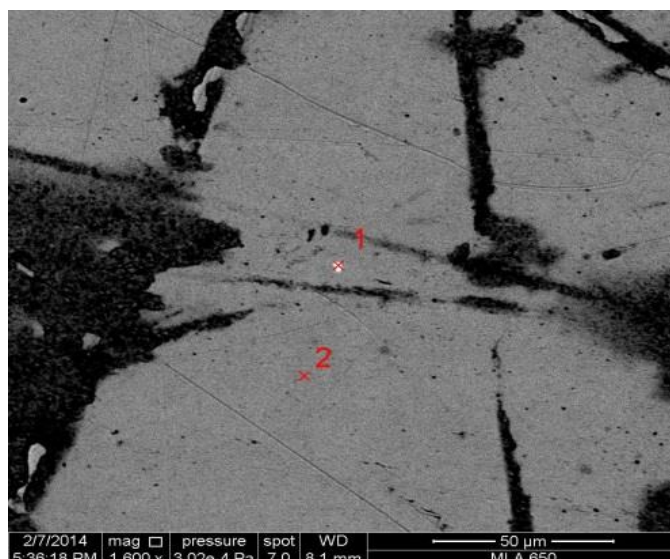
Точка 1		
		
Элемент	Содержание, (% мас.)	Содержание, (% ат.)
O	4,70	25,16
Pb	1,81	0,75
Ag	93,48	74,09
Всего	100	100
Точка 2		
		
Элемент	Содержание, (% мас.)	Содержание, (% ат.)
O	17,17	62,86
Pb	30,00	8,49
Ag	52,83	28,65
Всего	100	100

Рисунок 3.13 А – Результаты МРСА образца расплава после охлаждения со скоростью 75 °С/м



Точка 1		
Элемент	Содержание, (% мас.)	Содержание, (% ат.)
O	1,59	10,16
Pb	8,22	4,07
Ag	90,2	85,77
Всего	100	100
Точка 2		
Элемент	Содержание, (% мас.)	Содержание, (% ат.)
Ag	88,43	93,61
Pb	11,57	6,39
Итого	100	100

Рисунок 3.13 Б – Результаты МРСА образца расплава охлаждения в естественных условиях

Из результатов микро-рентгеноструктурного анализа видно, что содержание кислорода в образцах, охлажденных при скоростном охлаждении значительно больше, чем при охлаждении в естественных условиях.

В этой связи нами были проведены исследования по изучению влияния скорости охлаждения расплава после удаления цинково-силикатного шлака на степень удаления свинца в процессе плавки, осуществляемой под слоем покровного флюса. Покровные флюсы вводили в количестве 2 % от массы охлажденного расплава, при которой было достигнуто максимальное снижение потерь серебра с отходящими парогазовыми смесями (см. таблица 3.6). Продолжительность плавки составляла 100 минут. Результаты приведены на рис 3.14.

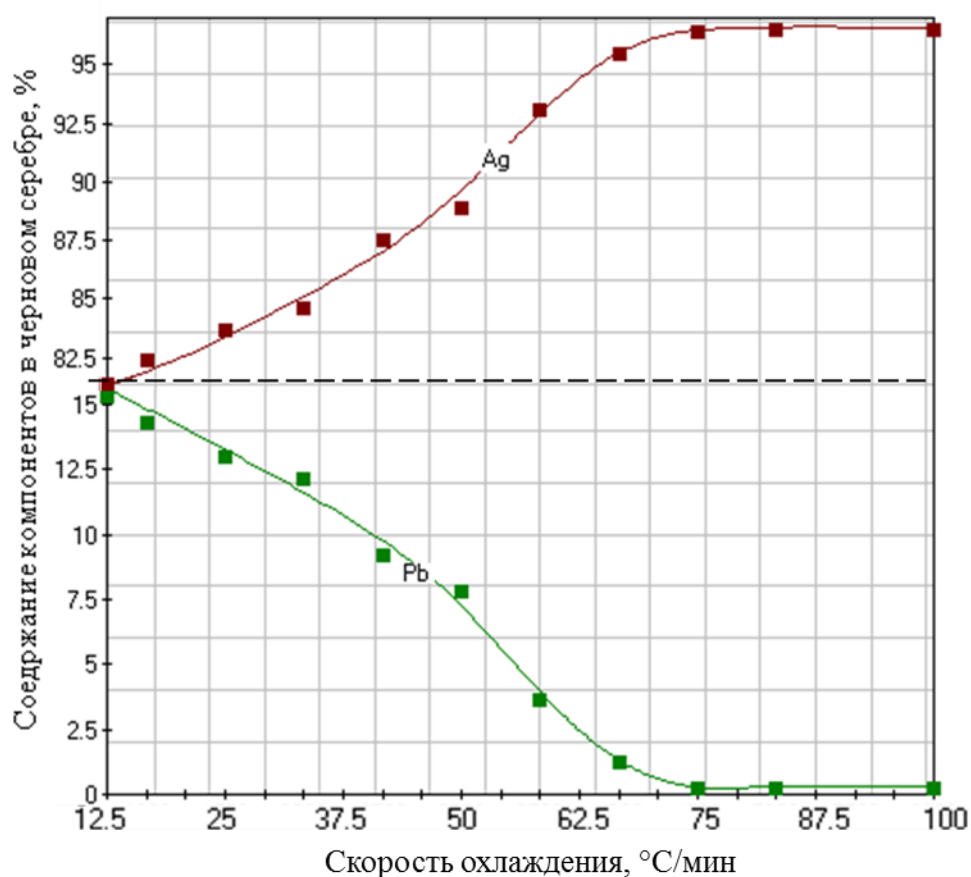


Рисунок 3.14 – Влияние скорости охлаждения расплава на изменение содержания компонентов в черновом серебре

Из полученных данных видно, что с повышением скорости охлаждения расплава до 75 °С/мин после отделения цинково-силикатного шлака, и его последующей плавки, содержание свинца в черновом металле снижается.

Необходимо отметить, что при скоростном охлаждении расплава после удаления цинково – силикатного шлака и его последующей плавки с наведением покровного флюса наблюдалось заметное изменение в поведении меди⁴. Результаты представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Распределение меди по продуктам плавки

Продукты	Распределение меди по продуктам плавки, %	
	без охлаждения расплава	со скоростным охлаждением расплава
Черновой металл	86,4	23,4
Шлак	13,6	76,6

Из графика видно, что скоростное охлаждение расплава после удаления цинково-силикатного шлака, и повторной его плавки, содержание меди в черновом металле существенно уменьшается. Это видимо, связано с тем, что как предполагалось ранее, абсорбированный кислород при охлаждении и повторном нагревании активизируется, что окисляет не только свинец, но и медь. Кроме того об активации кислорода можно судит по сокращению продолжительности плавки расплава после удаления цинково-силикатного шлака и скоростного охлаждения (рисунки 3.15.)

Из рисунка видно, что быстрое застывание расплава после удаления цинково-силикатного шлака (первая стадия) и плавка охлажденного расплава с наведением покровного флюса на второй стадии - приводят не только к повышению качества чернового металла и окислению свинца с расслаиванием его в виде отдельного продукта, но и к уменьшению

⁴ Результаты исследования по поведению меди в процессе плавки по предложенной схеме в данной работе не приведены, так как ее содержание незначительно.

продолжительности второй стадии плавки до 30 минут. Кроме того, наблюдалось снижение потерь серебра при наведении покровного флюса в тех же количествах (таблица 3.8), что и в таблице 3.6.

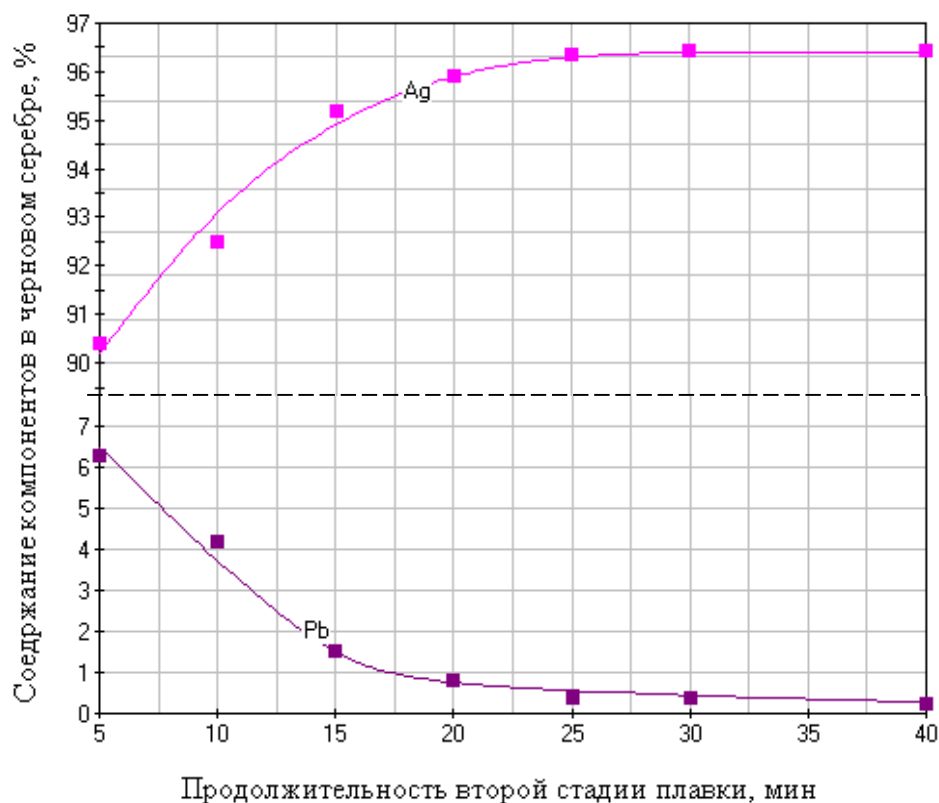


Рисунок 3.14 – Зависимость содержания компонентов в черновом серебре от продолжительности второй стадии плавки

Как видно из таблицы, при быстром охлаждении расплава потери серебра в 5 раз меньше, чем при охлаждении в естественных условиях. Данное обстоятельство объясняется тем, что активный кислород в расплаве быстро взаимодействуя со свинцом образует над поверхностью серебра слой шлака с оксидом свинца, который экранирует взаимодействие серебра с хлоридами, содержащимися в составе наведённого покровного флюса. Это приводит к уменьшению потерь серебра от 0,85 % (см. таблица 3.6) при количестве покровного флюса 2 % от исходной массы расплава до 0,18 %. Кроме того, уменьшается содержание свинца до 0,42 %.

Таблица 3.8 – Результаты плавки с использованием покровного флюса при быстром охлаждении

№ пп	Количество покровного флюса от исх. продукта, %	Содержание компонентов в расплаве, %		Потери серебра, %
		Ag	Pb	
1.	–	93,38	0,42	3,82
2.	0,5	94,15	0,46	2,54
3.	1	94,82	0,38	1,12
4.	1,5	95,44	0,41	0,6
5.	2	96,41	0,42	0,18
6.	2,5	96,43	0,40	0,16
7.	3	96,42	0,41	0,16

Таким образом, установлено, что при двухстадийной окислительной плавке можно достичь минимальные потери серебра и максимальное рафинирование примесей при следующих условиях:

1. Первая стадия:

- продолжительность 20 минут;
- количество флюса от 30 до 45 % от массы лома;
- температура плавки 1150 °С.

2. Вторая стадия:

- продолжительность 30 минут;
- количество покровного флюса 2 % от исходной массы расплава;
- температура плавки 1150 °С.

Глава 4 Полупромышленные испытания предложенной технологии и математическая обработка полученных данных

Полупромышленные испытания были проведены на ОАО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов» и ЗАО «ДИЭМ – 21» в реальных заводских условиях по предложенной схеме, включающей плавку с отделением цинково - силикатного шлака от расплава, резкое охлаждение расплава и плавка его с наведением покровного флюса. Процесс переработки аккумуляторного лома осуществляли в соответствии с предложенной схемой в следующей последовательности и при следующих режимах:

1. Разделка мелких аккумуляторов с извлечением серебросодержащих составляющих. На стенде проводилось отвинчивание болтов, гаек и крышек, затем разрушение корпуса малогабаритных аккумуляторов с последующим их отделением от электродов с помощью щековой дробилки ЩДС-4. Осуществлялось взвешивание, как серебросодержащих составляющих, так и пустых частей аккумуляторов.
2. Пирометаллургическая переработка серебросодержащих составляющих аккумуляторов в черновое серебро производилась в дуговой печи ДС – 05А модернизированной для работы с погруженными в шлак электродами мощностью 400 кВт. Прошедшие операцию разделки материалы взвешивались и направлялись на плавку в дуговую печь. При плавке применялись флюсы, содержащие кальцинированную соду и кварцевый песок с содержанием SiO_2 не ниже 96 % в соотношении 75 к 25 %, соответственно. Предварительно флюсы усредняли в смесителе и загружали в печь.
3. При загрузке шихты в печь соблюдался следующий порядок: в начале в печь загружали 1/3 приготовленных флюсов, затем в наведенную

флюсовую ванну грузили сырьё – аккумуляторный лом и сверху весь остальной флюс, необходимый для данного объема плавки. После окончания плавки шлак отделяли от чернового серебра. Результаты приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты полупромышленных испытаний первой стадии плавки

№ плавки	Т, °С	Кол. флюса от исх., %	Продол. стадии, мин	Содержание компонентов, %			Потери серебра, %
				Ag	Zn	Pb	
1.	1125	30	15	63,4	10,4	23,9	0,18
2.			20	65,9	9,5	22,7	0,23
3.			25	66,4	9,1	22,4	0,27
4.			30	68,6	8,3	21,1	0,32
5.		40	15	64,9	9,7	23,3	0,22
6.			20	67,0	8,7	22,5	0,25
7.			25	67,7	8,5	21,6	0,31
8.			30	69,0	8,1	20,8	0,35
9.		45	15	64,9	9,4	23,6	0,26
10.			20	67,0	8,5	22,9	0,30
11.			25	67,7	8,1	22,2	0,33
12.			30	69,0	7,7	21,0	0,37
13.	1175	30	15	67,8	7,6	22,6	0,28
14.			20	69,1	6,5	22,4	0,34
15.			25	70,4	6,1	21,5	0,36
16.			30	70,8	5,5	21,9	0,37
17.		40	15	69,3	5,9	23,0	0,41
18.			20	70,6	3,3	22,7	0,43
19.			25	72,6	2,8	20,2	0,47

№ плавков	Т, °С	Кол. флюса от исх., %	Продол. стадии, мин	Содержание компонентов, %			Потери серебра, %
				Ag	Zn	Pb	
20.		45	30	72,9	3,1	20,3	0,51
21.			15	72,1	5,8	20,1	0,42
22.			20	72,4	3,1	20,8	0,44
23.			25	73,3	2,8	21,3	0,48
24.			30	73,8	3,3	20,9	0,50
25.	1225	30	15	69,0	6,7	22,8	0,43
26.			20	69,6	6,1	22,8	0,52
27.			25	70,5	5,4	22,6	0,61
28.			30	71,3	5,1	22,1	0,67
29.		40	15	70,0	6,1	22,4	0,50
30.			20	71,2	5,6	21,7	0,57
31.			25	71,5	4,9	22,1	0,64
32.			30	72,0	4,5	22	0,70
33.		45	15	71,3	5,4	21,8	0,58
34.			20	71,8	4,9	21,8	0,64
35.			25	72,4	4,7	21,4	0,73
36.			30	72,9	4,6	21	0,76

Из результатов полупромышленных испытаний первой стадии видно, что максимальное снижение содержания цинка достигается при температуре 1175 °С и количестве флюса 40-45 % к массе лома. Эти данные вполне согласуются с теми результатами, которые были получены в ходе лабораторных исследований. Но из-за больших объемов поставленные цели достигнуты при продолжительности плавки 25 минут, в отличие от лабораторных исследований (20 минут). Однако это не повлияло на эффективность предложенной технологии.

4. По установленным оптимальным условиям первой стадии были проведены партии плавов с последующим охлаждением при различных скоростях, чтобы получить определенный объем материала для изучения технологических параметров второй стадии плавки. Первую стадию плавки осуществляли при режимах и последовательностях установленных выше и условиях плавки № 19 (см. таблица 4.1). Затем цинково-силикатный шлак отделяли от расплава. Тигель с расплавленным металлом с помощью промышленных вентиляторов подвергли скоростному охлаждению. Затем наводили покровные флюсы и помещали в печь для дальнейшей переработки. Результаты приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты полупромышленных испытаний второй стадии плавки

№ плавов	Скорость охлажд., °C/м	Кол. покр. флюса от исх., %	Продол. стадии, мин	Содержание компонентов, %		Потери серебра, %
				Ag	Pb	
37.	66,7	1	20	91,8	3,1	1,87
38.			25	92,3	2,5	2,14
39.			30	92,8	1,9	2,30
40.			35	93,1	1,2	2,39
41.		2	20	92,5	2,9	0,25
42.			25	92,7	2,6	0,23
43.			30	93,4	2,5	0,27
44.			35	93,4	2,4	0,25
45.		3	20	92,4	2,8	0,30
46.			25	92,6	2,6	0,27
47.			30	93,5	2,4	0,29

№ плавков	Скорость охлажд., °С/м	Кол. покр. флюса от исх., %	Продол. стадии, мин	Содержание компонентов, %		Потери серебра, %
				Ag	Pb	
48.			35	93,5	2,5	0,27
49.	75	1	20	93,2	2,6	1,00
50.			25	93,4	1,5	1,33
51.			30	94,2	0,8	1,87
52.			35	94,5	0,5	2,52
53.		2	20	94,1	1,7	0,21
54.			25	94,8	1,4	0,27
55.			30	95,3	0,6	0,30
56.			35	95,4	0,6	0,35
57.		3	20	94,5	1,6	0,19
58.			25	95,0	1,4	0,30
59.			30	95,3	0,6	0,34
60.			35	95,4	0,6	0,36
61.	83,3	1	20	93,1	2,3	0,95
62.			25	92,9	1,4	1,27
63.			30	93,7	0,9	1,93
64.			35	94,6	0,6	2,43
65.		2	20	93,6	1,5	0,24
66.			25	95,0	1,3	0,23
67.			30	95,5	0,5	0,34
68.			35	95,4	0,6	0,33
69.		3	20	94,1	1,5	0,21
70.			25	95,3	1,3	0,32
71.			30	95,4	0,7	0,35
72.			35	95,3	0,6	0,35

Из таблицы видно, что максимальное содержание серебра достигнуто при скорости охлаждения расплава первой стадии $75^{\circ}\text{C}/\text{м}$, количестве покровного флюса 2 % и продолжительности 30 мин. Эти данные вполне согласуются с результатами лабораторных испытаний.

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что для получения чернового серебра с чистотой 92 – 94 %, следует проводить плавку при температуре 1175°C в две стадии с отделением цинково-силикатного шлака от расплава, скоростное охлаждение расплава - $75^{\circ}\text{C}/\text{м}$ и плавка охлажденного продукта с наведением покровного флюса в количестве 2 % от массы расплава. На первой стадии необходимо добавить флюсы в количестве 40 – 45 % к массе лома.

Общая продолжительность окислительной двухстадийной плавки составляет 55 минут. Продолжительность является одним из основных параметров, определяющих рентабельность предложенной технологии, так как при расчете себестоимости перерабатываемого сырья основным показателем экономической эффективности во главе пирометаллургических процессов стоят затраты на электроэнергию, которые пропорционально могут быть снижены при сокращении продолжительности плавки.

По результатам химического анализа было установлено, что в шлаке после первой стадии содержания цинка составляет не менее 26 %. Извлечение цинка из шлака можно произвести гидрометаллургическими методами. Одним из известных методов извлечения цинка из шлака в гидрометаллургии является выщелачивание серной кислотой. Выщелачивание осуществляется при низких конечных значениях pH ($2 \div 5$) и не требует специального подогрева ($t = 45 - 60^{\circ}\text{C}$ устанавливается самопроизвольно), т.е. в мягких температурных и концентрационных условиях.

Выщелачивание серной кислотой осуществляли следующим образом. Шлак дробили в щековой дробилке, затем просеивали на вибрационном

грохоте. Надрешетный продукт (класс + 2 мм) возвращали в цикл дробления. Подрешетный продукт (класс – 2 мм) с помощью конвейера отправляли в цикл измельчения. Измельчение проводили в шаровой мельнице производительностью 200 кг/ч при отношении $ж : т = 2 : 1$. Затем измельченную пульпу направили на классификацию КСН – 150. Пески классификатора возвращались в процесс измельчения. После этого насосом пульпу откачивали в чаны с импеллерами для перемешивания объемом 1 м³. После этого проводили выщелачивание при постоянной подпитке серной кислоты при различных продолжительностях. По окончании растворения, пульпу отфильтровали. Раствор направлялся на электролиз, а твердый остаток в отвал.

По результатам выщелачивания установлено, что максимальное извлечение цинка на уровне 93 % достигается при крупности материала – 74 мкм - 60 %, отношении $ж : т = 4 : 1$, рН – раствора 2,5 – 3,5, расходе серной кислоты 180 кг/т руды, продолжительности выщелачивания 4 часа.

Таким образом, по результатам полупромышленных испытаний предложена принципиальная технологическая схема, представленная на рисунке 4.1.

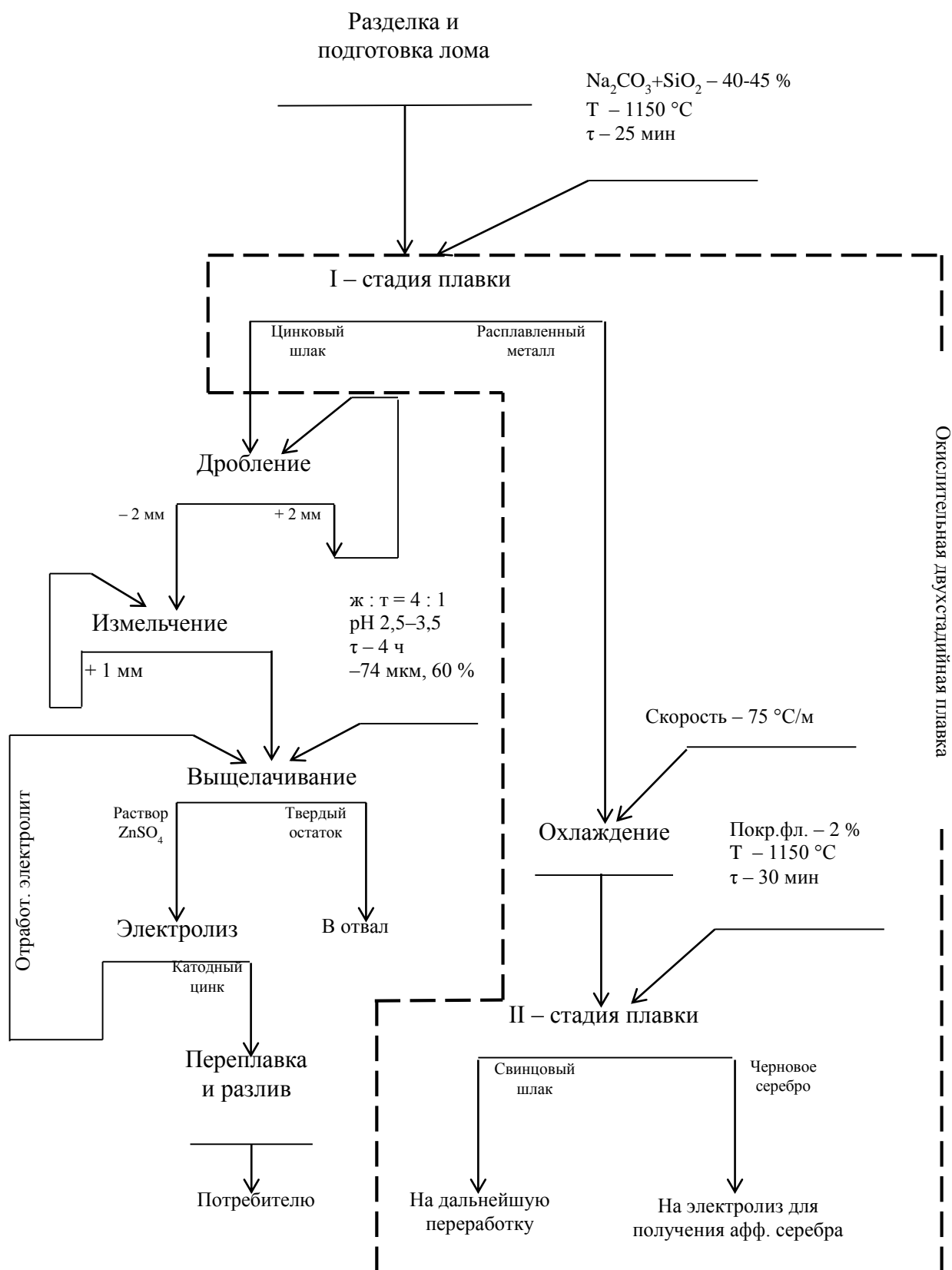


Рисунок 4.1 Предложенная технологическая схема переработки аккумуляторного лома

4.1 Математическая обработка результатов полупромышленного испытания

4.1.1 Условие задания

Задача заключается в определении линейной зависимости для числовых экспериментально полученных данных.

4.1.2 Исходные данные

Для решения поставленной задачи используются следующие исходные данные, которые представлены в таблицах 4.3 и 4.4.

Таблица 4.3 – Исходные данные результата полупромышленного испытания первой стадии плавки в виде функции переменных

№ опыта	Т, °С	Кол. флюса от исх., %;	Продол. стадии, мин	Содержание компонентов, %			Потери серебра, %
				Ag	Zn	Pb	
	Переменные функции						
	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	X ₄	X ₅	Y ₂
1	1125	15	15	63,4	10,4	23,9	0,18
2	1125	15	20	65,9	9,5	22,7	0,23
3	1125	15	25	66,4	9,1	22,4	0,27
4	1125	15	30	68,6	8,3	21,1	0,32
5	1125	30	15	64,9	9,7	23,3	0,22
6	1125	30	20	67	8,7	22,5	0,25
7	1125	30	25	67,7	8,5	21,6	0,31
8	1125	30	30	69	8,1	20,8	0,35
9	1125	45	15	64,9	9,4	23,6	0,26
10	1125	45	20	67	8,5	22,9	0,3
11	1125	45	25	67,7	8,1	22,2	0,33

№ опыта	Т, °С	Кол. флюса от исх., %;	Продол. стадии, мин	Содержание компонентов, %			Потери серебра, %
				Ag	Zn	Pb	
	Переменные функции						
	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	X ₄	X ₅	Y ₂
12	1125	45	30	69	7,7	21	0,37
13	1175	15	15	67,8	7,6	22,6	0,28
14	1175	15	20	69,1	6,5	22,4	0,34
15	1175	15	25	70,4	6,1	21,5	0,36
16	1175	15	30	70,8	5,5	21,9	0,37
17	1175	30	15	69,3	5,9	23	0,41
18	1175	30	20	70,6	3,3	22,7	0,43
19	1175	30	25	72,6	2,8	20,2	0,47
20	1175	30	30	72,9	3,1	20,3	0,51
21	1175	45	15	72,1	5,8	20,1	0,42
22	1175	45	20	72,4	3,1	20,8	0,44
23	1175	45	25	73,3	2,8	21,3	0,48
24	1175	45	30	73,8	3,3	20,9	0,5
25	1225	15	15	69	6,7	22,8	0,43
26	1225	15	20	69,6	6,1	22,8	0,52
27	1225	15	25	70,5	5,4	22,6	0,61
28	1225	15	30	71,3	5,1	22,1	0,67
29	1225	30	15	70	6,1	22,4	0,5
30	1225	30	20	71,2	5,6	21,7	0,57
31	1225	30	25	71,5	4,9	22,1	0,64
32	1225	30	30	72	4,5	22	0,7
33	1225	45	15	71,3	5,4	21,8	0,58
34	1225	45	20	71,8	4,9	21,8	0,64
35	1225	45	25	72,4	4,7	21,4	0,73

№ опыта	Т, °С	Кол. флюса от исх., %;	Продол. стадии, мин	Содержание компонентов, %			Потери серебра, %
				Ag	Zn	Pb	
	Переменные функции						
	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	X ₄	X ₅	Y ₂
36	1225	45	30	72,9	4,6	21	0,76

Таблица 4.4 – Исходные данные результата полупромышленного испытания второй стадии плавки в виде функции переменных

№ плавки	Скорость охлажд., °С/ч	Кол. покр. флюса от исх., %	Продол. стадии, мин	Содержание компонентов, %		Потери серебра, %
				Ag	Pb	
	Переменные функции					
	X ₆	X ₇	X ₈	Y ₃	X ₉	Y ₄
37	4000	1	20	91,8	3,1	1,87
38	4000	1	25	92,3	2,5	2,14
39	4000	1	30	92,8	1,9	2,3
40	4000	1	35	93,1	1,2	2,39
41	4000	2	20	92,5	2,9	0,25
42	4000	2	25	92,7	2,6	0,23
43	4000	2	30	93,4	2,5	0,27
44	4000	2	35	93,4	2,4	0,25
45	4000	3	20	92,4	2,8	0,3
46	4000	3	25	92,6	2,6	0,27
47	4000	3	30	93,5	2,4	0,29
48	4000	3	35	93,5	2,5	0,27
49	4500	1	20	93,2	2,6	1
50	4500	1	25	93,4	1,5	1,33
51	4500	1	30	94,2	0,8	1,87

№ плавков	Скорость охлажд., °C/ч	Кол. покр. флюса от исх., %	Продол. стадии, мин	Содержание компонентов, %		Потери серебра, %
				Ag	Pb	
	Переменные функции					
	X ₆	X ₇	X ₈	Y ₃	X ₉	Y ₄
52	4500	1	35	94,5	0,5	2,52
53	4500	2	20	94,1	1,7	0,21
54	4500	2	25	94,8	1,4	0,27
55	4500	2	30	95,3	0,6	0,3
56	4500	2	35	95,4	0,6	0,35
57	4500	3	20	94,5	1,6	0,19
58	4500	3	25	95	1,4	0,3
59	4500	3	30	95,3	0,6	0,34
60	4500	3	35	95,4	0,6	0,36
61	5000	1	20	93,1	2,3	0,95
62	5000	1	25	92,9	1,4	1,27
63	5000	1	30	93,7	0,9	1,93
64	5000	1	35	94,6	0,6	2,43
65	5000	2	20	93,6	1,5	0,24
66	5000	2	25	95	1,3	0,23
67	5000	2	30	95,5	0,5	0,34
68	5000	2	35	95,4	0,6	0,33
69	5000	3	20	94,1	1,5	0,21
70	5000	3	25	95,3	1,3	0,32
71	5000	3	30	95,4	0,7	0,35
72	5000	3	35	95,3	0,6	0,35

4.1.3 Вычисляемые функции линейной зависимости

Расчёты производятся исходя из следующих вычисляемых функций линейной зависимости

$$Y_1 = f_1(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, Y_2), \quad (4.1)$$

$$Y_2 = f_2(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5), \quad (4.2)$$

$$X_4 = f_3(X_1, X_2, X_3), \quad (4.3)$$

$$X_5 = f_4(X_1, X_2, X_3), \quad (4.4)$$

$$Y_3 = f_5(X_6, X_7, X_8, X_9, Y_4), \quad (4.5)$$

$$Y_4 = f_6(X_6, X_7, X_8, X_9), \quad (4.6)$$

$$X_9 = f_7(X_6, X_7, X_8). \quad (4.7)$$

4.1.4 Статистическая обработка данных

Результаты статистического анализа представлены в таблицах 4.5 – 4.8.

Таблица 4.5 – Предварительная статистика для данных результата первой стадии плавки (см. табл. 4.3)

№ ряда	Математ. ожидания	Статист. отклонения	Коэф. вариации	Минимум	Максимум
1	1175.0004	41.4039	1.46	1125.000	1225.000
2	30.0000	12.4212	5.14	15.000	45.000
3	22.5000	5.6695	1.43	15.000	30.000
4	69.7250	2.6351	0.10	63.400	73.800
5	6.2722	2.1785	0.76	2.800	10.400
6	21.9500	0.9476	0.04	20.100	23.900

№ ряда	Математ. ожидания	Статист. отклонения	Коэф. вариации	Минимум	Максимум
7	0.4375	0.1563	0.06	0.180	0.760

Таблица 4.6 – Предварительная статистика для данных результата второй стадии плавки (см. табл. 4.4)

№ ряда	Математ. ожидания	Статист. отклонения	Коэф. вариации	Минимум	Максимум
1	4499.9995	414.0394	38.10	4000.000	5000.000
2	2.0000	0.8281	0.34	1.000	3.000
3	27.5000	5.6695	1.17	20.000	35.000
4	93.9722	1.1124	0.01	91.800	95.500
5	1.5694	0.8366	0.45	0.500	3.100
6	0.8006	0.8065	0.81	0.190	2.520

Во втором столбце таблиц 4.5–4.6 показаны наиболее вероятные значения показателей процесса, статистические значения которых приведены в исходных таблицах 4.3–4.3. В третьей колонке этих таблиц приведено стандартное отклонение показывающее разброс значений каждого показателя относительно математических ожиданий приведенных во второй колонке. Как видно, эти таблицы содержат еще ряд показателей дисперсионного анализа: коэффициенты вариации (четвертая колонка), минимальные и максимальные значения показателей таблицы (пятая и шестая колонки).

Для определения качества взаимосвязей показателей, осуществлен корреляционный анализ исходных данных, результатом которого явились корреляционные матрицы, представленные в таблицах 4.7–4.8.

Таблица 4.7 – Корреляционная матрица для данных из результата первой стадии плавки (см. табл. 4.3)

	X₁	X₂	X₃	Y₁	X₄	X₅	Y₂
X₁	1.0000	—	—	—	—	—	—
X₂	–0.0000	1.0000	—	—	—	—	—
X₃	–0.0000	0.0000	1.0000	—	—	—	—
Y₁	0.6809	0.3378	0.4337	1.0000	—	—	—
X₄	–0.6652	–0.2851	–0.3134	–0.9424	1.0000	—	—
X₅	–0.1274	–0.3641	–0.5611	–0.7264	0.5703	1.0000	—
Y₂	0.8742	0.2715	0.3458	0.8010	–0.7331	–0.3710	1.0000

Таблица 4.8 – Корреляционная матрица для данных из результата второй стадии плавки (см. табл. 4.4)

	X₆	X₇	X₈	Y₃	X₉	Y₄
X₆	1.0000					
X₇	–0.0000	1.0000				
X₈	0.0000	0.0000	1.0000			
Y₃	0.6172	0.3939	0.4417	1.0000		
X₉	–0.6681	–0.0289	–0.5467	–0.8464	1.0000	
Y₄	–0.0804	–0.7893	0.2143	–0.3305	–0.0993	1.0000

Как следует из приведенных значений коэффициентов корреляции для первой стадии процесса, содержание серебра (**Y₁**) наиболее тесно связано с содержанием цинка (**X₄**) при коэффициенте корреляции $r(\mathbf{Y}_1, \mathbf{X}_4) = -0,9424$. Отрицательная корреляция показывает, что чем выше содержание цинка, тем ниже содержание серебра. Кроме этого, следует отметить, что высокие условия связи температуры процесса (**X₁**) и содержание цинка, $r(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_4) = 0,6652$, то есть с увеличением температуры **X₁** содержание цинка уменьшается. Рост температуры **X₁** определяет потери серебра в **Y₂** что фиксируется коэффициентом корреляции $f(\mathbf{X}_1, \mathbf{Y}_2) = 0,8742$. Потери серебра

Y_2 зависят от концентрации цинка X_4), коэффициент ко $r(Y_2, X_4) = -0,7331$, то есть потери серебра увеличиваются если сырье содержит большое количество цинка.

Для второй стадии процесса (таблица 4.8) следует выделить связь потери серебра (Y_4) с количеством покровного флюса (X_7), $r(X_7, Y_4) = -0,783$, то есть, с увеличением количества покровного флюса потери серебра уменьшаются. Кроме того, следует отметить, взаимосвязь скорости охлаждения X_6 и содержания свинца X_9 , отсюда $r(X_6, X_9) = -0,6681$.

4.1.5 Нахождение видов функций линейной зависимости

Функция (4.1)

# ряда	Козф.рег.масш.	Козфф.регр.нат.	Значимость-t
Св.член	—	54.02523	0.0000
2	0.49402	0.03144	4.3014
3	0.14141	0.03000	3.1574
4	0.17820	0.08283	3.2699
5	-0.49481	-0.59850	-11.3927
6	-0.30674	-0.85296	-8.5216
7	-0.20748	-3.49782	-1.7583

Оценки уравнения	
Дисперсия остаточная (масштабированная)	0.02009
Дисперсия остаточная (натуральная)	0.13565
F1 - отношение Фишера	51.18672
Коеффициент множественной детерминации	0.98046

Рисунок 4.2 – Первый и лучший шаг анализа

Вид зависимости имеет следующую форму

$$Y_1 = 54,02523 + 0,03144X_1 + 0,03X_2 + 0,08283X_3 - 0,5985X_4 - 0,85296X_5 - 3,49782X_2 \quad (4.8)$$

Уравнение (4.8) позволяет рассчитывать зависимость содержания серебра в первой стадии процесса от характеристик исходного сырья (содержания цинка X_4 , свинца X_5) и соответствующих технологических

параметров (температуры X_1 , количества флюса X_2 , продолжительность стадии X_3 , потери серебра Y_2). Погрешность прогноза не ниже двух процентов, что оценивается по дисперсии остаточной масштабированной $S^2_{1z} = 0,02$. Этот показатель указывает, что рассчитанное по уравнению (4.8) значение конечного показателя Y_1 – количества серебра, верно на 98%. В правой колонке регрессионной таблицы приведены значения коэффициентов значимости t , которое показывает силу и направление влияния каждого параметра на выходную характеристику Y_1 . Следует отметить что наиболее значимым является показатель X_4 – содержания цинка, в исходном сырье $t(X_4) = -11,39$, то есть чем выше содержание цинка в сырье тем меньше серебра. В положительном отношении, наиболее значимым является температура процесса, $t(X_1) = 4,3$. Анализ показателей значимости свидетельствует о том, что существенную отрицательное влияние на ход первой стадии процесса оказывают состав исходного сырья по содержанию цинка и свинца в сторону увеличения. То есть уравнение наиболее чувствительно к изменению этих показателей.

Функция (4.2)

Ш а г No 1

# ряда	Козф.рег.масш.	Козфф.регр.нат.	Значимость-t
Св.член	—	-4.18289	0.0000
2	0.92611	0.00350	16.8915
3	0.30446	0.00383	7.3374
4	0.38756	0.01068	8.4265
5	0.07149	0.00513	1.0815
6	0.03450	0.00569	0.6217

Оценки уравнения	
Дисперсия остаточная (масштабированная)	0.04838
Дисперсия остаточная (натуральная)	0.00115
F1 – отношение Фишера	21.25954
Коеффициент множественной детерминации	0.95296

Рисунок 4.3 – Первый шаг анализа

Вид зависимости имеет следующую форму

$$Y_2 = -4,18289 + 0,00350X_1 + 0,00383X_2 + 0,01068X_3 + 0,00513X_4 + 0,00569X_5 \quad (4.9)$$

Прогноз по этой модели осуществляется с погрешностью не хуже 5% ($S^2_{1z} = 0,48$). Наиболее значимым на потери серебра является величина температуры X_1 , $t(X_1) = 16,89$. А так же количество флюса X_2 и продолжительность стадии X_3 , то есть это уравнение позволяет рассчитывать потери серебра Y_2 в зависимости от технологических характеристик первой стадии процесса.

Функция (4.3)

Ш а г No 1

# ряда	Козф. рег. маш.	Козфф. регр. нат.	Значимость -t
Св. член	—	51.60722	0.0000
2	-0.66519	-0.03500	-6.1093
3	-0.28508	-0.05000	-2.6183
4	-0.31345	-0.12044	-2.8788

Оценки уравнения	
Дисперсия остаточная (масштабированная)	0.43898
Дисперсия остаточная (натуральная)	2.02555
F1 - отношение Фишера	2.34310
Коеффициент множественной детерминации	0.57321

Рисунок 4.1 – Первый и лучший шаг анализа

Вид зависимости имеет следующую форму

$$X_4 = 51,60722 - 0,035X_1 - 0,05X_2 - 0,12044X_3 \quad (4.10)$$

По этому уравнению, возможно рассчитывать изменение количества цинка при различных технологических режимах (температура, флюс, стадия).

Функция (4.4)

Ш а г No 1

# ряда	Коеф. рег. масш.	Коефф. регр. нат.	Значимость -t
Св. член	—	28.32042	0.0000
2	-0.12744	-0.00292	-0.9825
3	-0.36410	-0.02778	-2.8072
4	-0.56105	-0.09378	-4.3257

Оценки уравнения	
Дисперсия остаточная (масштабированная)	0.62293
Дисперсия остаточная (натуральная)	0.54385
F1 – отношение Фишера	1.65119
Коеффициент множественной детерминации	0.39438

Рисунок 4.2 – Первый шаг анализа

Вид зависимости имеет следующую форму

$$X_5 = 28,32042 - 0,00292X_1 - 0,02778X_2 - 0,09378X_3 \quad (4.11)$$

С помощью этого уравнения можно рассчитывать изменение количества свинца от технологических характеристик первой стадии.

Функция (4.5)

Ш а г No 1

# ряда	Коеф. рег. масш.	Коефф. регр. нат.	Значимость -t
Св. член	—	94.56498	0.0000
2	0.06013	0.00016	0.5971
3	0.10095	0.13561	0.9850
4	0.08173	0.01604	0.9371
5	-0.79263	-1.05396	-6.6525
6	-0.34217	-0.47195	-3.2468

Оценки уравнения	
Дисперсия остаточная (масштабированная)	0.12792
Дисперсия остаточная (натуральная)	0.15390
F1 – отношение Фишера	8.04096
Коеффициент множественной детерминации	0.87564

Рисунок 4.3 – Первый шаг анализа

Вид зависимости имеет следующую форму

$$Y_3 = 94,56498 + 0,00016X_6 + 0,13561X_7 + 0,01604X_8 - 1,05396X_9 - 0,47195Y_4 \quad (4.12)$$

Данное, уравнение позволяет рассчитывать характеристики второй стадии процесса – содержание серебра в зависимости от технологических параметров (скорости охлаждения, количества покровного флюса, длительности стадии). Как показывают коэффициенты значимости, на второй стадии наиболее сильно влияет на качество получаемого продукта содержание свинца $t(X_9) = -6,65$ и потери серебра $t(Y_4) = -3,25$.

Функция (4.6)

Ш а г No 1

# ряда	Козф. рег. маш.	Козфф. регр. нат.	Значимость - t
Св. член	—	4.41300	0.0000
2	-0.23470	-0.00046	-1.4076
3	-0.79598	-0.77524	-7.9150
4	0.08810	0.01253	0.5948
5	-0.23090	-0.22260	-1.1589

Оценки уравнения	
Дисперсия остаточная (масштабированная)	0.37326
Дисперсия остаточная (натуральная)	0.23604
F1 – отношение Фишера	2.75567
Коеффициент множественной детерминации	0.63711

Рисунок 4.4 – Первый шаг анализа

Вид зависимости имеет следующую форму

$$Y_4 = 4,41300 - 0,00046X_6 - 0,77524X_7 + 0,01253X_8 - 0,22260X_9 \quad (4.13)$$

Уравнение 4.13 позволяет рассчитывать потери серебра во второй стадии в зависимости от технологических характеристик процесса, из которых наибольшее значение имеет количество флюса. Чем больше флюса тем больше потери серебра. $t(X_7) = -7,92$.

Функция (4.7)

Шаг No 1

# ряда	Козф. рег. маш.	Козфф. регр. нат.	Значимость -t
Св. член	—	9.92111	0.0000
2	-0.66813	-0.00135	-7.4868
3	-0.02887	-0.02917	-0.3235
4	-0.54666	-0.08067	-6.1257

Оценки уравнения	
Дисперсия остаточная (масштабированная)	0.29489
Дисперсия остаточная (натуральная)	0.20066
F1 - отношение Фишера	3.48797
Коеффициент множественной детерминации	0.71330

Рисунок 4.5 – Первый шаг анализа

Вид зависимости имеет следующую форму

$$X_9 = 9,92111 - 0,00135X_6 - 0,02917X_7 - 0,08067X_8 \quad (4.14)$$

Это уравнение позволяет рассчитывать количество свинца в готовом продукте в зависимости от технологических характеристик, наиболее значимая из которых является скорость охлаждения, $t(X_6) = -7,5$, и продолжительность стадии $t(X_8) = -6,2$. То есть чем выше скорость охлаждения X_6 и больше продолжительность стадии X_8 , тем меньшее количество свинца переходит в конечный продукт.

Таким образом, проведенная математическая обработка полученных данных позволила оценить влияние различных параметров на потери серебра и качество получаемого металла. Расчеты показали высокую достоверность полученных результатов полупромышленных испытаний на уровне 98 %. Предложенные уравнения позволяют прогнозировать технологические показатели при постоянно изменяющемся составе исходного сырья.

Выводы

1. Вторичное сырье для комплексного извлечения благородных и тяжелых цветных металлов представлено: ломami серебряно – цинковых аккумуляторов военно–промышленного комплекса; отходами металлургического комплекса (сплавы, шламы, шлаки, возгоны, пыли); отходами электронной и электротехнической промышленности; отходами ювелирного производства и бытового назначения; отходами кино– и фотоиндустрии.

Эти отходы содержат серебро, золото, металлы платиновой группы, а также свинец, цинк, олово, кадмий, медь, никель, железо, в меньшей степени – алюминий и редкие металлы.

2. Основным источником получения вторичного серебра является лом серебряно – цинковых аккумуляторов, объем которого составляет до 40 %, а содержание серебра в нем – до 60 %. В последние годы в целях экономии первичного серебра в аккумуляторах его замещают свинцом – до 10 %, а в некоторых изделиях, частично медью. При сохранении электротехнических показателей работы аккумуляторов технология переработки их после срока годности значительно осложнена из–за снижения содержания серебра в анодах, что затрудняет и удорожает процесс электролитического аффинажа серебра.

3. Исследованы закономерности поведения компонентов при восстановительной и окислительной плавке. Установлено, что при восстановительной плавке не достигается практически удаления свинца и получения чернового металла высокой чистотой. При этом из–за длительности восстановительной плавки потери серебра доходят до 11,6 %.

4. На основе теоретического анализа и физико-химических исследований процессов, протекающих в окислительной атмосфере, доказано, что можно достичь практически полной отчистки серебра от примесей при осуществлении процесса в две стадии, включающие отделение

цинково-силикатного шлака от расплава на первой стадии, скоростное охлаждение расплава и его плавки под слоем покровного флюса на второй стадии.

5. Установлено, что оксидные соединения свинца, такие как силикаты и феррит в присутствии металлического цинка и его паров при температуре выше 500 °С восстанавливаются. Начиная, с 800 °С степень восстановления соединения свинца возрастает в результате появления над поверхностью расплава паров цинка. Максимальная степень восстановления достигается при температуре 1000 °С.

6. Экспериментально установлено, что первую стадию окислительной плавки целесообразно проводить при температуре 1150 °С, количестве флюса 40 - 45 % от массы лома и продолжительности 20 мин., в результате которой можно получить черновое серебро с содержанием в нем серебра до 76 % и максимальной степенью ошлакования цинка с остаточным минимальным содержанием его в металлической фазе.

7. Предложено использовать флюс на основе оксида натрия и диоксида кремния при соотношениях 1:3, температура плавления которого - 782 °С для ошлакования цинка на первой стадии. Установлено, что при температуре 1100 °С и выше и флюса в количестве от 30 до 45 % шлак имеет вязкость ~ 0,05 Па·с.

8. Установлено, что охлаждение расплавленного металла после отделения от содово-силикатного шлака со скоростью 75°С/мин и его последующая плавка при температуре 1150 °С под слоем покровного флюса в количестве 2 % и выше и продолжительности 30 мин., обеспечивают получение чернового металла с содержанием серебра до 96,4 %. При этом потери серебра составляют 0,18 %, что является незначительными.

9. По результатам лабораторных исследований проведены полупромышленные испытания на ОАО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов» и ЗАО «ДИЭМ – 21» в реальных заводских условиях по предложенной технологии переработки серебряно-цинковых

аккумуляторов, содержащих свинец. Показано, что предложенная двухстадийная плавка с отделением цинково-силикатного шлака после первой стадии от расплава, охлаждение полученного расплава и повторная его плавка под слоем покровного флюса на второй стадии позволят получить черновое серебро с содержанием в нем целевого металла до 95,3 %.

Экономический эффект от применения данной технологии за счет вовлечения в переработку серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, составит 37000 рублей на 1 тонну перерабатываемого сырья.

Список использованной литературы

- 1 Лисин В.С., Юсфин В.С. Ресурсо–экологические проблемы XXI века и металлургия. – М.: Высшая школа, 1998.–447 с.
2. Купряков Ю.П., Радзиховский В.А. Сбор и заготовка лома и отходов цветных металлов.– М. :Металлургия, 1998. – 68 с.
3. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов.– М.: – Металлургия, 1993. –288 с.
4. Купряков Ю.П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов. –Харьков: Изд.–во «Основа» при Харьковском гос. университете, 1992.– 339 с.
5. Баранов А.А., Микуляк О.П., Резняков А.А. Технология вторичных цветных металлов и сплавов. – Киев: Вища школа, 1988. – 163 с.
6. Стрижко Л.С, Лолейт С.И. Извлечение цветных и благородных металлов из электронного лома.– М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2009. – 160 с.
7. Карпов Ю.А. Переработка вторичного сырья, содержащего цветные металлы. – М.: Гиналмаззолото, 1996. – 290 с.
8. Мейерович А.С., Меретуков М.А., Породнов В.П. Перспективные способы извлечения благородных металлов из растворов : обзор. инф.– М.: Гиналмаззолото,1992.
9. Silver.// Metals Anal. and Outlook. 1984. – 22. p.22–25.
- 10.Крапухин А.И., Стелькина И.И., Рыбкин С.Г. Перспективные технологии аффинажа благородных металлов. // Цветные металлы. 2001. № 5. С.31–33.
11. Крапухина А.И., Стелькина И.И., Медведева Л.А. Пуск и освоение технологии аффинажа на Колымском аффинажном заводе. // Цветные металлы. 1999. №10. С.21–23.
12. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. – М.: Металлургия, 1991.–451 с.

13. Производство драгоценных металлов. Отечественный опыт /Гохран России, Ин-т «Гиналмаззолото»– М.:, 2000.– 208с.
14. Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. М.: Высшая школа,1990.– 207 с.
15. Опыт ведущих зарубежных фирм в области производства благородных металлов из различных видов вторичного сырья. М.:Гиналмаззолото, 1993, 80с.
16. Букин В.И., Игумнов М.С, Сафонов В.В. М.:Гиналмаззолото. Переработка производственных отходов и вторичных ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы, М.: Гиналмаззолото. – 2002. – 222 с.
17. Лебель И., Цигенбалг С., Крорль Г., Шлоссер Л. Проблемы и возможности утилизации вторичного сырья, содержащего благородные металлы// Теория и практика процессов цветной металлургии. Пер. с нем.– М.:Металлургия. – 1987.– С. 74–89.
18. Кофман В.Я., Липова И.М., Жарков В.А. Золотодобывающая промышленность США //ЦНИИцветметэконом. и инф.– М.– 1983. – Вып.15. –56 с.
18. Gold from garhoge // The Northern Miner .–1980.–V.65, №51.– P.15.
19. Williarms D.P., Drake P. Recovery of precious metals from electronic scrap // Proc. 6 th. Int. Precious Metals Conf. Newport Beach, Calif. – June 1982.– Toronto, Pergamon Press .– 1983.–P. 555–565.
20. Gardner J.K. Secondary Refining of Jewelry Scrabs //Proc. 5 th Int. Proceious Metals Conf. Newport Beach, June 1981. –Toronto, Pergamon Press.– 1982.– P. 291–307.
21. Morana S.J. Silver Recovery from waste film by burning// Proc. 5th Int. Precious Me tals Conf. Providance, Rod–illend, Yune 1982.– P.369–376.
22. Chalalier R. Le water jackets principle de l extractijn pour recyclage des metaux precieux //Ind. miner Techn.– 1982 . № 8. –С.411–414 .
23. Dowsing R.I/ Waste into presious metals: presious metals reclamation plant at Brimsdown.// Metals and materials.– 1980.–№ 1.– P.36–42.

24. Патент Великобритании 2092618 ,1982 г.плаз нагрев
- 25 Sandford W.F. Precious Metal Refining: Problems and Prospects// Metal.Bull. Monthly.–1982, Dec. P. 13–16.
26. Патент 58.151434, Япония, 1982
27. Патент 57.28928, Япония, 1982
28. Jund L., Fechnische V. Recovery silver from metal alloys //Mittelungen.–1976. – № 12.– P. 629–634.
29. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. Учебник . Т.2 – М.: МИСиС. Изд. дом « Руда и металлы», 2005.–392 с.
30. Keyworth B. The role of perometallurgy in the recovery of precious metals from secondary materials// Precious Metals, 1982. Proc. 6th. Int. Precious Metals Conf. –Newport Beach, Calif. – June 1982.– Toronto, Pergamon Press .– 1983.–P. 509–537. серебро –кадмий
31. Britania installs new silver process //Metall Bull., 1986. N 7135. – P. 13
- 32 . Металлургия благородных металлов: Учебник для ВУЗов / Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. – М.: Металлургия, 1987. –432 с.
33. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля: монография / С.А. Мастюгин, Н.А. Волкова и др./ - Екатеринбург: УрФУ, 2013. – 258 с.
34. Романтеев Ю.П., Быстров В.П. «Металлургия тяжелых цветных металлов. Свинец. Цинк. Кадмий. – М: Изд.дом МИСиС, 2010. –575 с.
35. Барченков В.В., Николаев Ю.Л. Выбор плавильного агрегата для переработки катодных осадков, содержащих примесные цветные металлы. Золотодобыча, № 127, 2009, С.11–15.
36. Погосян А.А., Бессер А.Д., Сорокина В.С. Переработка использованных аккумуляторов – основа рециклинга свинца. – М.: ФГУП «ЦНИИАТОМИНФОРМ», 2005.– С. 78–87.

37. Тарасов А.В., Бессер А.Д., Мальцев В.И., Сорокина В.С. Металлургическая переработка вторичного свинцового сырья—М.: Гинцветмет, 2003.— 224 с.
38. Бессер А.Д. Электротермическая плавка — рациональная основа малоотходной и экологичной технологии переработки сложного полиметаллического сырья.// Электromеталлургия. 1999. № 10. С. 9—12.
39. Aufbereitungs — Technik. 1992. Bd 33, N 5, P. 239—242; 1994. V. 35, N 2. P. 71—78.
40. Hilliard H. Hydrometallurgical treatment of electronic scrap containing precious metals.// Rept.Invest.Bur.Mines.U.S.Dep.Inter.—1983.— № 8757. —С.15 Горное Бюро.
41. Лолейт С.И, Рудаков В.В., Кароник В.В. Патент РФ № 2348489, МПК В22 F 9/24 , В 22F 9/30 от 29.05. 2007 г. Способ получения порошка серебро—оксид кадмия.
42. Kolodziej B. Adamski Z. Ferric Chloride Hydrometallurgical Procees for recovery of silver from Electronic Scrap Materials // Hydrometallurgy.— 1984. № 12. — P.117—127.
43. Dunning B.W. Presious Metals Recovery from Electronic Scrap and Solder used in Electronic Manufacture// Inf.Circ.Bureau of Mines US Dep.Inter.— 1986.—N 9059.— P.44—56.
44. Moreno G. The Recovery of Silver from Photographic Film // Hydrometallurgy.— 1986, № 16.— 395—400.
45. A process for the recovery of silver // New Silver Technology. — 1980, Yuly. — P.70
46. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра. М.: МИСиС, 2001,— 336 с.
47. Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия. — М.: Изд. Руда и Металлы, 2008, —528с.
48. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. — М.: Изд. Руда и Металлы, 2005, — 431с. т.1

49. Плеханов К.А., Лебедь А.Б., Набойченко С.С. Производство аффинированных золота и серебра на АО «Уралэлектромедь» Цветные металлы, 1999, №5, с. 27–29.

50. Metallurgical processing of secondary zinc raw material. / Under the editorship of A.V. Tarasova. – M: Gintsvetmet, 2004. – 220 p.

51. Колобов Г.А. Первичная переработка отходов цветных металлов. Учебное пособие. – Киев, УМК ВО, – 1991, 172 p.

52. Токарь Л.Л., Тарицина Т.А., Игумнов М.С. Извлечение серебра из медных кислых технологических растворов // В сб. Научные труды Гиналмаззолото – М.: Гиналмаззолото, 1990. – с. 97–103.

53. Белов С.С., Ерофеев С.А., Игумнов С.С. Использование трехмерных электродов при переработке вторичных медносеребряных сплавов. // Цветная металлургия. 1991. – №3. С.34–37.

54. Токарь А.А., Игумнов М.С., Павлов Ю.М. Электролизер для переработки металлических отходов с растворимым взвешенным анодом. А.С. №1737023 СССР, 1992 г.

55. Токарь Л.Л., Шорилов Ю.С., Игумнов М.С. Фазовый состав продуктов плавки серебросодержащих сплавов. // В сб.: Комплексное использование минерального сырья». – Алма-Ата, АН Каз. СССР, 1990, – с.51–56.

56. Ерофеев С.А., Токарь С.С., Павлов М.Ю. Комплексная переработка припоя в процессе электрохимического анодного растворения с использованием трехмерного анода. // в Сб. « Производство, анализ и применение благородных металлов и алмазов». – М.: Гиналмаззолото, 1992, с. 53–59.

57. Tolino V.C. Applied department of defence technology for the processing of precious metals bearing materials and metallurgical practices employed for the recovery of fine precious metals from such materials // Precious Metals, 1982. Proc. 6th Int. Precious Metals Inst. Conf., Newport Beach, Calif. – 7–June, 1982.

58. Dove R. Degussa: A diversified specialist // Metal Bull. Mon. –1984. –№ 158, p. 11–21.
59. Boliden expanding copper refining and precious metals plants // Eng. and Mining J. – 1984. –V.185, № 8. – P.15–17.
60. Nolk B. Eastern smelting and refining: investing to stay ahead // Metal.Bull.Mon.– 1984, N 167. – P. 69–70.
61. Britannia installs new silver process // Metall Bull., 1986. № 7135. – P.13
62. J.Metals.1992. Vol. 44, N77 P. 18–23.
63. Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Комплексное использование сырья при переработке лома и отходов тяжелых цветных металлов (Проблемы цветной металлургии). М.: Металлургия, 1985. 160 с.
64. Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов. Учеб. для вузов. М.: Металлургия, 1987. 528 с.
65. Холькин А.И., Пашков Г.Л., Золотов Ю.А., Елютин А.В. Гидрометаллургическая переработка техногенного и нетрадиционного сырья для извлечения редких металлов. // Химическая технология, №9, 2004, С.27.
66. Дмитриенко В.П., Холин Ю.Ю. Регенерация активных масс в производстве щелочных аккумуляторов//Тез.докл. 1 V межд. науч.– практич. конференции : Физти. Изд–во ТПУ.: Томск, 2007, с.123.
67. Геллерштейн И.Р., Клементьев М.В., Затицкий Б.Э., Толыпин Е.С. Патент РФ 2178931 от 10.27.2002, МПК H01M 4/26, H01M 4/52. Способ изготовления гидрата закиси никеля для аккумуляторной промышленности.
68. Erkel J.van, Deelen C.L.van, Kamphuis B.A., Visser A.J.// Report on Conference. Geneva, Switzerland, 1994, September, p.133.
69. Коровин Н.В., Скудин А.М. Химические источники тока. Справочник. М.: Изд–во МЭИ, 2003, 378 с.
70. Волынский В.В. Способы переработки электродов никель–кадмиевых аккумуляторов// Вест. Саратов. гос. тех. ун–та. 2006, №3(4). С.104.

71. Колобов Г.А. Первичная переработка отходов цветных металлов . Учебное пособие.–Киев.: УМК ВО,1991.– 172с.
72. Стрижко Л.С., Котыхов М.И.,Щелкунов В.В., Рогов С.И., Столярова И.Ю. Разработка пирометаллургического способа ошлакования цветных металлов при плавке низкопробного лома.//Цветные металлы. 2013.№5. С. 36–38.
73. Ермаков А.В., Сивков М.Н. Тимофеев Н.И. Патент 2100458 РФ от 27.12.1997 г. Способ переработки цинковых осадков, содержащих благородные металлы.
74. Наторхин М.И., Гаршин А.П. Патент 2397259 РФ от 10.03.2009 г. Способ переработки серебросодержащих свинцовых отходов для извлечения серебра и свинца в виде продуктов.
75. Казанцев Г.Ф., Барбин Н.М., Моисеев Г.К.Патент РФ 2191835 от 27.01.2001 г. Способ переработки свинцовых отходов, содержащих благородные и редкие металлы.
76. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Серебро. Москва: Металлургия, 1987. 320 с.
77. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ.ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — С. 108–110.
78. Murray J.I. // Metall. Trans. A. 1984. V. 15. N2. P 261–268.
79. Karakaya I., Thompson W.T. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. N 4. P. 326–334.
80. Swartzendruber L.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. N. 6. P. 560–564.
81. Орлов А.К. Металлургия свинца и цинка. Учебное пособие. – СПб.: Санкт–Петербургский государственный горный институт (технический университет), 2004. – 71 с.
82. Brandt D. Metallurgy Fundamentals: Ferrous and Nonferrous. Goodheart–Willcox Co; 5th edition. 2005. 301 p.

83. Теплая Г.А. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды. Астраханский вестник экологического образования. № 1 (23) / 2013. с. 182–192.
84. Дильдин А.Н. Теория металлургических процессов. Учебное пособие. Челябинск. Изд. ЮУрГУ, 2008. – 49 с.
85. Кухтин Б. А., Смирнов В. М. Кинетика межфазного взаимодействия при восстановлении металлов из шлаков оксидом углерода //Тез. науч. сообщений VI Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. –Свердловск, 1986. –Ч. III. –С. 184–186.
86. Погодаев А.М. Основы теории пирометаллургических процессов: Учебное пособие / А.М. Погодаев, И.А. Погодаева. – Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004. – 136 с.
87. Погодаев А.М. Теория пирометаллургических процессов: сборник задач / А.М. Погодаев, И.А. Погодаева. – Красноярск: Сибирский федеральный ун-т; Ин-т цв. металлов и золота, 2007. – 68 с.
88. И.П. Базаров.– Термодинамика: учебник.– 5–е изд.– СПб. Издательство «Лань».– 2010.– 384С. С ил. (Учебники для ВУЗов, Специальная литература).
89. Агеенков В.Г., Михин Я.Я. Некоторые вопросы плавки свинец содержащих шихт с содой. Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1989. № 6, С 107 – 111.
90. Логунов С.В. Измерение вязкости высокотемпературный металлических расплавов методом крутильных колебаний. Дисс. На соискание уч.степ.канд.техн.наук. Инжевск. 2000. 124 с.
91. Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Металлургия вторичного алюминия: Учебное пособие для вузов — И.: «Наука», 1998. — 289 с.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А. «Акт испытания и внедрения технологии
переработки серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих
свинец»**

Утверждаю
Генеральный директор
ОАО «Щелковский завод
вторичных драгоценных металлов»



С.И.Лолейт

АКТ
по результатам опытно-промышленных испытаний технологии
извлечения серебра из серебряно-цинковых аккумуляторов,
содержащих свинец.

ОАО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов» перерабатывает практически все отработанные серебряно-цинковые аккумуляторы. Доля серебра, регенерируемая из отработанных аккумуляторов, составляет 30-35 % от общего объема получаемого заводом серебра. В последнее время, по истечению срока годности в военно-промышленном комплексе, на завод поступают аккумуляторы, имеющие в своем составе наряду с серебром и цинком до нескольких процентов свинца, используемого производителями с целью уменьшения себестоимости продукции при сохранении электротехнических свойств изделий. Вовлечение таких аккумуляторов в переработку по существующим технологиям, из-за неоднородности по химическому составу исходного сырья, вызывало определенные сложности и требовало корректировки применяемых процессов, в первую очередь на пирометаллургическом переделе.

Испытания показали, что при существующей технологии переработки аккумуляторов (плавка-электролиз), в процессе электролиза свинец стал пассивировать анод, и процесс нарушился: сократился выход по току, увеличилось энергопотребление и ухудшилось качество катодного серебра. Это произошло из-за того, что на стадии плавки не удалось удалить свинец, который сконцентрировался в черновом серебре.

В связи с изложенным, под руководством Рогова Сергея Ивановича предложена принципиально новая технологическая схема переработки аналогичного сырья, разработанная на базе НИТУ «МИСиС». Предложенная технология включает в себя двухстадийную плавку с быстрым охлаждением расплава на первой стадии с последующим отделением расплава оцинковистых шлаков, и плавку расплава на второй стадии с наведением покровного флюса и последующим отделением свинцовых шлаков от черного серебра. В результате испытаний установлено, что извлечение серебра в черновой металл составило 99,2%, а содержание серебра в нем повысилось до 95,3%.

По результатам оценочных показателей проведенных опытно-промышленных испытаний ожидаемый экономический эффект от переработки 1 тонны серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, по разработанной двухстадийной плавке, составит около 37000 руб.

Необходимо отметить, что данная технология с предложенными технологическими параметрами соответствует технико-экономическим требованиям завода. По мере поступления нового сырья результаты исследований будут приняты к внедрению.

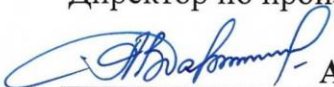
Исполнители:

от НИТУ МИСиС


_____ проф. Стрижко Л.С.

от ОАО «ЩЗ ВДМ»

Директор по производству


_____ А.В.Сависько

ПРИЛОЖЕНИЕ А. «Акт по результатам опытно-
промышленных испытаний технологии извлечения серебра из
серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец»

Утверждаю
Генеральный директор
ЗАО «Научно-экспериментальный
центр «ДИЭМ-21»



Н.С. Яворский

АКТ
испытания и внедрения технологии переработки
серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец.

Начиная с 2010 года на предприятия, осуществляющие сбор и переработку лома и отходов драгоценных металлов, начали поступать серебряно-цинковые аккумуляторы, содержащие свинец. На предприятиях отсутствовала технология переработки такого вида сырья. Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС» совместно с ЗАО «НЭЦ «ДИЭМ-21» под руководством Рогова С.И. были проведены полупромышленные испытания по переработке различных серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, по предложенной им технологии. Переработке подвергались аккумуляторы различных размеров и марок, как предварительно разобранные так и в не разобранном виде. Плавку вели в печи ДС-0,5 и печах ИСТ-0,16. За период с февраля 2012 года по сентябрь 2013 года было переработано около 10 т аккумуляторного лома. В результате было получено 5,8 т серебряного сплава, который направили на электролитическое рафинирование. Плавку аккумуляторов проводили по двухстадийной схеме.

На первой стадии плавку вели при загрузке флюса ($\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = 25\% + 75\%$) в количестве от 45 до 60% при температуре 1150°C и времени 25 минут. В результате получили цинково-силикатный шлак с содержанием цинка 26-28%. Шлак отделили и направили на выщелачивание цинка серной кислотой. Из раствора осаждали цинк в виде гидроксида. Было получено 2 700 кг гидроксида цинка. Черновое серебро резко охлаждали со скоростью 4500° С/час и направляли на переплавку в индукционную печь. Вторая стадия плавки проходила под слоем покровного флюса в количестве 2 % и более. Плавку проводили при температуре 1150°C, в течение 30 минут. В результате плавок извлечение серебра в черновой металл составило 99,2%, а среднестатистическое содержание серебра в сплаве 95,3%. Выход пылей был небольшой и потери серебра с пылями составили около 0,5%.

Выполненные экономические расчеты показали, что экономия в результате сокращения времени плавки 1 т сырья составила 560 рублей за счет:


- повышения извлечения серебра;
- сокращения времени последующего электролиза;
- снижения потерь серебра с возгонами;
- снижения затрат электроэнергии.

Общая прибыль от переработки 1 тонны серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, по предложенной двухстадийной плавке составила 37000 руб.

Проведенные исследования показали перспективность предложенной двухстадийной плавки серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец.

Исполнители:

от НИТУ МИСиС

проф.Стрижко Л.С.

инженер Рогов С.И.

от ЗАО «НЭЦ «ДИЭМ-21»

заместитель генерального
директора

Ю.М.Калмыков