

**ОБОГАЩЕНИЕ ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ ХВОСТОВ
ХЛОРИДОВОЗГОНКОЙ**

**Падеус В.Ю., Тяпкина Д.В., Спиридович О.В., Киблер М.А., Кряжев И.В.,
научные руководители - канд.техн.наук Марченко Н.В.,
ст.преп. Алексеева Т.В.**

Сибирский Федеральный Университет

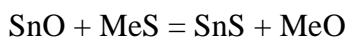
В оловянном производстве происходит повсеместное ухудшение структуры сырья. Одновременно со снижением содержания олова в рудах и концентратах и возрастанием содержания в них примесей (Pb, Zn, Cu, Bi, Sb, S, As, W и др.) ужесточаются требования к охране окружающей среды и комплексности использования сырья. Это обуславливает необходимость активного проведения исследований по поиску новых приемов, методов и оборудования для извлечения олова из такого сырья отличных от традиционных для производства олова из богатых концентратов. Несмотря на высокое извлечение олова на металлургическом переделе, сквозное его извлечение на обогатительно-металлургическом переделе из сырья коренных месторождений колеблется в пределах 40-60%. При этом стремление к получению богатых по олову концентратов приводит к потере с хвостами не только значительного количества олова, но и металлов-спутников.

Проблемы, возникающие при переработке низкосортного оловянного сырья, обусловлены их сложным вещественным составом, тонким взаимопроращением минералов, что и обуславливает сравнительно низкое извлечение олова и попутных металлов.

В 90-е годы XX века широко велись исследования по созданию комбинированных обогатительно-металлургических схем переработки низкосортных концентратов. Для этой цели достаточно широко предлагалось использовать процессы *сульфидовозгонки, оксидовозгонки и хлоридовозгонки.*

Работами исследователей установлено, что для возгонки олова в виде оксида (SnO) необходима температура выше 1400⁰C и в шихту плавки необходимо вводить большое количество основных оксидов (CaO). Более рациональным является отгонка олова в виде SnS. Для возгонки сульфида олова (SnS) нужна температура около 1200⁰C.

В общем виде процесс сульфидирования можно выразить уравнением:



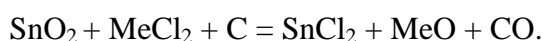
На практике в качестве сульфидирующих реагентов обычно используют пирит (FeS₂) и сульфид кальция (CaS). Но исследовались также и такие сульфиды, как: ZnS, PbS, Na₂S и Na₂SO₄.

Сернистое олово вместе с парами свинца и цинка, если они присутствуют в материале, испаряется. Образовавшиеся таким образом пары SnS выносятся на поверхность расплава и с газами выходят из печи. В газоходной системе сернистое олово окисляется кислородом воздуха до SnO₂ и диоксид олова в виде тонких частиц улавливается в пылеулавливающих аппаратах.

Отгонка олова в виде оксида и сульфида требует высоких температур - более 1250⁰C. Следовательно при осуществление такого процесса затраты на топливо значительные.

Хлоридовозгонка является более перспективным процессом, не требующим высоких температур. Процесс может быть осуществлен без расплавления исходной шихты (возгоночный обжиг).

Хлоридовозгонка на протяжении последних 20 лет широко исследовалась как в нашей стране, так и зарубежом. Но единственным на сегодняшний день практически реализованным примером хлоридовозгоночного процесса в трубчатой вращающейся печи является опыт комбината «Гэцзю» КНР с последующей гидрометаллургической переработкой возгонов применительно к бедным оловосодержащим продуктам обогащения (1-2% Sn). В опубликованных 1990-е годы в Германии, Японии, Китае и России работах в качестве хлоринатора предлагается использовать как газообразный хлор так и его соли. При солевом хлорировании лучшим хлоринатором признан CaCl_2 , но использовать также можно NH_4Cl , NaCl , KCl , MgCl_2 и их смеси в разных соотношениях:



В случае использования хлорида кальция, реакция значительно ускоряется в присутствии SiO_2 в связи с образованием моносилката $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Хлориды металлов имеют различное давление паров, что имеет большое значение для осуществления процесса обработки материала, которые помимо олова, содержит ряд других элементов. Данные о температурах кипения различных хлоридов приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Температуры кипения различных хлоридов

Хлориды	FeCl_3	BiCl_3	CuCl_2	SnCl_2	ZnCl_2	PbCl_2	FeCl_2	Cu_2Cl_2
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	315	422	521	623	732	954	1023	1436

На исследования поступили лежалые сульфидно-кварцевые хвосты обогатительной фабрики ОАО «Новосибирский оловокомбинат», содержащие, %: 0,7-0,8 Sn; 0,9-1,2 Cu; 1,2-1,3 Pb; 0,8-1,3 Zn; 9-10 As; 12-14 S, 26-28 Fe, 12-15 CaO, 18-20 SiO_2 , 4-5 Al_2O_3 ; прочие. Основными минералами хвостов являются сульфиды – Fe_7S_8 , FeS_2 , CuFeS_2 , Cu_2S , FeAsS , ZnS , PbS и пустая порода SiO_2 , CaO, Al_2O_3 . Олово в хвостах присутствует в виде минерала – касситерита SnO_2 .

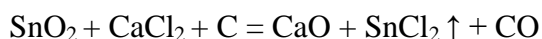
Исследования включали два этапа обжига:

- 1) окислительный обжиг хвостов с целью удаления серы и мышьяка;
- 2) хлорирующий обжиг полученного огарка, с целью отгонки олова и ряда цветных металлов.

Эксперименты проводили в муфельной электропечи при $T=800-850^{\circ}\text{C}$ при регулярном перемешивании обжигаемого материала помещенного в металлический противень.

После окислительного обжига, полученный огарок отправляли на анализ атомно-абсорбционным методом, для определения остаточного содержания серы и мышьяка в полученном продукте. Степень десульфуризации при окислительном обжиге составила 80-82%, степень деарсенизации - 89-90%.

Шихта, поступающая на хлорирующий обжиг, состояла из полученного на первом этапе огарка, хлористого кальция и угля в различных соотношениях. Хлорирование осуществляли в муфельной печи при температуре 850°C :



Степень отгонки олова оценивали по остаточному содержанию его в огарке (атомно-абсорбционным методом) и, в зависимости от расходов угля и хлористого кальция, она менялась от 60 до 85 %. Помимо олова наблюдался переход в возгоны свинца. А основная масса меди, железа, цинка оставалась в огарке в форме воднорастворимых хлоридов. Результаты проведенных исследований отражены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты лабораторных исследований

№ опыта	Расход CaCl ₂ , т/т Sn в хвостах	Расход угля, т/т Sn в хвостах	Извлечение олова в возгоны, %	Остаточное содержание олова в огарке, %
1	1,0	0,5	52	0,38
2	1,5	0,5	60	0,32
3	2,0	0,5	66	0,27
4	2,5	0,5	72	0,22
5	3,0	0,5	78	0,18
6	3,5	0,5	83	0,14
7	4,0	0,5	85	0,12
8	4,5	0,5	85	0,12
9	5,0	0,5	85	0,15
10	6,0	0,5	85	0,15
11	3,0	1,0	82	0,14
12	3,5	1,0	84	0,13
13	4,0	1,0	85	0,12
14	4,5	1,0	85	0,12
15	3,0	1,5	84	0,13
16	3,5	1,5	85	0,12
17	4,0	1,5	85	0,12

Предлагаемая технология хлоридовозгонки позволяет сконцентрировать олово в возгонах и получить шлам, содержащий около 10 % олова, который может быть направлен в основное производство в качестве оборотного материала. А с учетом количества накопленных хвостов в отвалах ОАО «НОК» (130 000 т) и извлечения олова в возгоны в процессе хлоридовозгонки (85%), это позволяет дополнительно извлечь 800-900 т олова из отвалов.

Наилучшие результаты были получены при расходе хлористого кальция в 3-3,5 кратном, а угля 5-10 кратном против стехиометрии. Дальнейшее увеличение расхода реагентов нецелесообразно, так как увеличивает затраты на переработку хвостов не влияя на извлечение олова из них.

На практике, процесс солевого хлорирования может быть осуществлен в шахтных, трубчатых вращающихся печах и печах КС. Для этого шихту, состоящую из обожженного оловосодержащего материала, хлористого кальция и угля, предполагается брикетировать (окачивать). Далее при температуре 800-850⁰С вести отгонку хлоридов олова и других летучих соединений. Получаемые в процессе возгоны конденсировать и улавливать в системе пылегазоочистки (в скрубберах и мокрых электрофилтрах). Получаемые при этом растворы и шламы необходимо перерабатывать отдельно. Из раствора можно извлекать - цинк и медь, а шламы, содержащие олово и свинец отправлять в основное оловянное производство.