



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»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» и в Открытом акционерном обществе «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов».

Научный руководитель: Стрижко Леонид Семенович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Мамяченков Сергей Владимирович доктор технических наук, профессор
кафедры «Металлургия тяжелых цветных металлов», Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Баласанов Андрей Владимирович кандидат технических наук, технический директор ООО «Стальпроект»

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Защита диссертации состоится «28» мая 2015 г. в 16⁰⁰ в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Отзывы на автореферат отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан «23» марта 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Лобова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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 и др.) 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 разделение 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 АА – 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 очистка 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 тонн, 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.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор опубликованных теоретических и практических работ, в котором рассмотрены существующие технологии извлечения серебра из серебряно-цинковых аккумуляторов различного состава пирометаллургическими способами. Гидрометаллургическому способу подвергают бедные по целевому компоненту ($Ag < 15\%$) аккумуляторные ломы, в то время как богатые - перерабатывают ($Ag > 15\%$) пирометаллургией. Основными методами пирометаллургической переработки лома серебряно-цинковых аккумуляторов являются восстановительная и окислительная плавки, которые обеспечивают извлечение серебра и цинка в виде отдельного продукта. Установлено, что выбор рациональной технологии извлечения серебра из серебряных аккумуляторов зависит от их вещественного состава.

Проанализированные теоретические и практические работы, посвящённые проблемам лома показали, что технология извлечения серебра из серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, поступающих на заводы вторичных драгоценных металлов, до настоящего времени не исследовалась. Накопление лома с наличием в них свинца вызвало необходимость разработки рациональной технологии их переработки, что считается одной из наиболее важных проблем, требующих первоочередного решения.

Во второй главе приведены результаты исследования поведения компонентов при восстановительной плавке серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, следующего состава: %: Ag – 59,4; Zn – 20,5; Pb – 14,2; Cu – 1,4; Fe – 0,8; прочие – 3,7.

С целью обоснования применения восстановительной плавки были проведены теоретические исследования. В результате установлено, что применение восстановительной плавки способствует более полному удалению цинка. При этом предполагается, что при наличии в составе лома свинца, частично с цинком удаляется и свинец.

При восстановительной плавке обычно используют твёрдый восстановитель, в частности коксик. С целью определения влияния количества восстановителя на поведение основных компонентов лома процесс вели при температуре 1150 °С, продолжительности – 130 мин (рисунок 1).

Установлено, что максимальное содержание серебра в черновом металле (71,44 %) и степень возгонки цинка достигаются при содержании коксика в

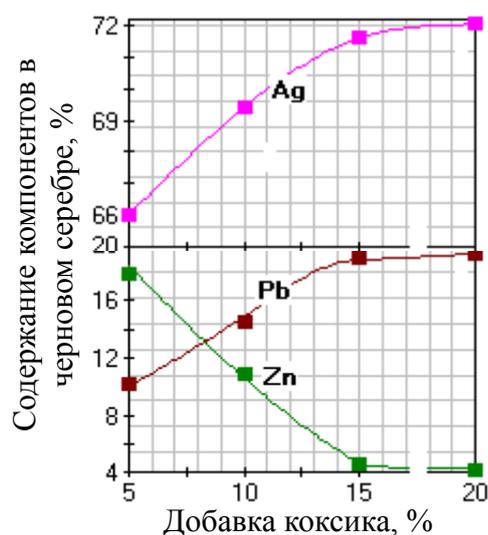


Рисунок 1 - Влияние количества коксика на изменение содержания компонентов в черновом серебре в процессе восстановительной плавки

количестве 15 %. При этом свинец, в основном, концентрируется в черновом серебре.

Исследования по изучению влияния продолжительности плавки на изменение содержания свинца и других компонентов в черновом серебре вели в присутствии флюса, который загружали после окончания отгонки цинка (при продолжительности 140 мин) с целью перевода остаточных примесей в шлак (рисунок 2).

Как видно из рисунка, с увеличением продолжительности плавки содержание свинца в черновом серебре уменьшается. Это объясняется тем, что восстановитель расходуется при данной

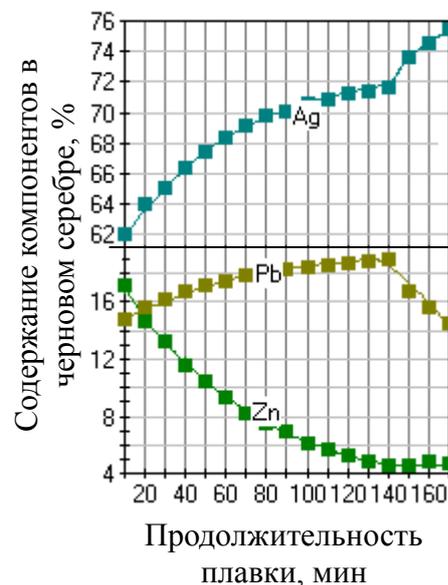


Рисунок 2 - Зависимость содержания компонентов в черновом серебре от продолжительности восстановительной плавки

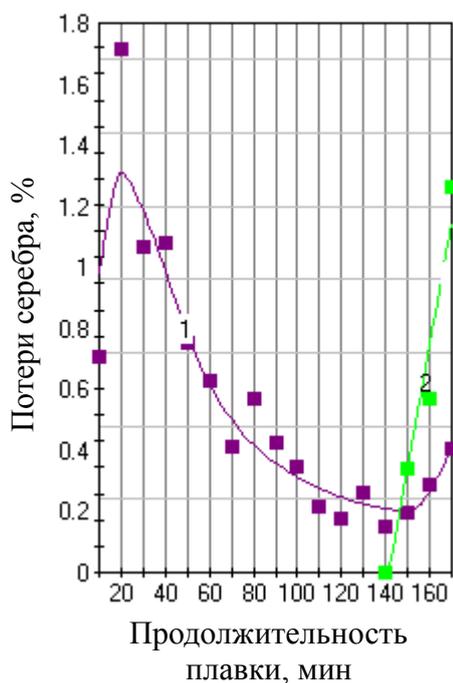


Рисунок 3 - Зависимость потерь серебра от продолжительности восстановительной плавки при 1150 С: 1 – с отходящими парогазовыми смесями; 2 – со шлаком.

продолжительности плавки и, в дальнейшем, наступает процесс окисления свинца. На основании анализа парогазовых смесей и шлаковой фазы установлено, что свинец, в основном, удаляется в виде легколетучего оксида с отходящими парогазовыми смесями. В шлаковую фазу переходит: свинец – 0,21 %, цинк – 0,14 %.

В целом, увеличение продолжительности плавки приводит к увеличению степени отчистки серебра от примесей, однако при этом увеличиваются и потери серебра (рисунок 3).

Потери серебра связаны, в значительной степени, с отходящими парогазовыми смесями и, в меньшей степени, со

шлаковой фазой. В целом, общие потери серебра при восстановительной плавке составляют 11,60 %; полученное черновое серебро содержит до 14,5 % Pb.

Таким образом, показано, что применение восстановительной плавки для извлечения серебра из ломов серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, является нерентабельным.

С учетом выявленных закономерностей поведения цинка и свинца при восстановительной плавке было высказано предположение об эффективности использования окислительной плавки для окисления цинка и перевода его в шлаковую фазу, что способствует уменьшению потерь серебра и удалению свинца в виде легколетучего оксида с отходящими парогазовыми смесями. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на изучение особенностей окислительной плавки для извлечения серебра из серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец.

В третьей главе приведены результаты теоретического анализа физико-химических исследований процесса окислительной плавки серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец.

Из практики переработки лома серебряно-цинковых аккумуляторов известно, что при проведении плавки в окислительной атмосфере при температуре 1100 – 1200 °С возможно достичь одновременного и полного окисления примесей с последующим их ошлакованием флюсами в виде силикатов. Однако, как показали проведенные нами предварительные исследования, свинец начинает окисляться только после отгонки цинка и его паров.

Для изучения поведения соединений свинца в присутствии металлического цинка проведены исследования без доступа кислорода в интервале температур от 500 до 1200 °С в модельных системах Zn - PbO·SiO₂, Zn - 2PbO·SiO₂, Zn - PbO·Fe₂O₃. По результатам химического и рентгенофазового анализов установлено, что металлический цинк не только

восстанавливает, как известно из литературы, оксид свинца, но и силикаты и феррит.

Образование силикатных соединений цинка и феррита были подтверждены количественным рентгенофазовым анализом.

На основании полученных экспериментальных данных сделано предположение о возможности взаимодействия в этих системах по реакциям, представленным в таблице 1.

Таблица 1 - Значения энергии Гиббса

Реакции		Т °С	ΔG_T^0 , Дж
1	$Zn + PbO \cdot SiO_2 = ZnO \cdot SiO_2 + Pb$	1000	-100,570
		1100	-95,305
		1200	-90,069
2	$2Zn + 2PbO \cdot SiO_2 = 2ZnO \cdot SiO_2 + 2Pb$	1000	-249,674
		1100	-246,625
		1200	-243,489
3	$Zn + PbO \cdot Fe_2O_3 = 2ZnO \cdot SiO_2 + 2Pb$	Термод. данные отсутствуют	

Выполненные термодинамические расчеты (ΔG_T^0) также подтвердили это предположение, причем с наибольшей вероятностью взаимодействие протекает по реакции 2.

Исходя из изложенного, можно сделать вывод о том, что в процессе окислительной плавки вначале происходит окисление цинка, и переход его в шлаковую фазу, затем окисляется свинец с образованием легколетучего глета. С учётом того, что цинк окисляясь до ZnO переходит при окислительной плавке в шлаковую фазу, исследовано измерение вязкости шлака на основе известного флюса состава - оксида натрия - 25 %, и диоксида кремния - 75 % в интервале температур от 1000 до 1200 °С, которая определяет степень завершенности процесса ликвационного разделения фаз и механических потерь металлов (в данном случае серебра) со шлаком.

Установлено, что цинково-силикатные расплавы обладают наименьшей вязкостью ~ 0,05 Па·с при температуре 1100 °С, что обеспечивает высокую степень усвоения шлаком оксида цинка и минимальные потери серебра.

На основании полученных данных проведены исследования по изучению влияния продолжительности окислительной плавки на изменение содержания компонентов в черновом серебре. Исследования проведены при 1150 °С и добавке флюса в количестве от 30 % до 45 % к массе лома (рисунок 4).

Показано, что с увеличением продолжительности окислительной плавки содержание примесей в черновом расплаве уменьшается. Содержание серебра в черновом металле достигает ~ 93 %.

При этом с увеличением продолжительности плавки увеличиваются потери серебра, как со шлаком, так и с отходящими парогазовыми смесями (рисунок 5).

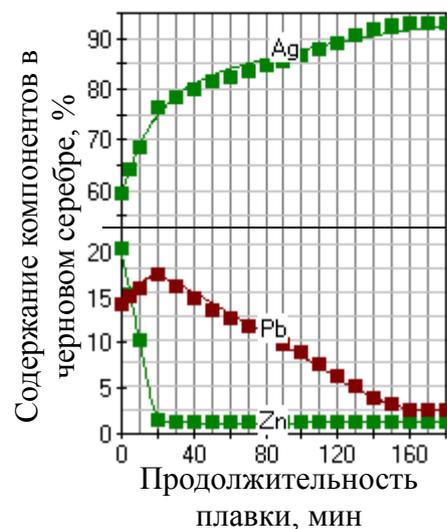


Рисунок 4 - Зависимость содержания компонентов в черновом серебре от продолжительности окислительной плавки

Из рисунка видно, что после 20 минут процесса потери серебра со

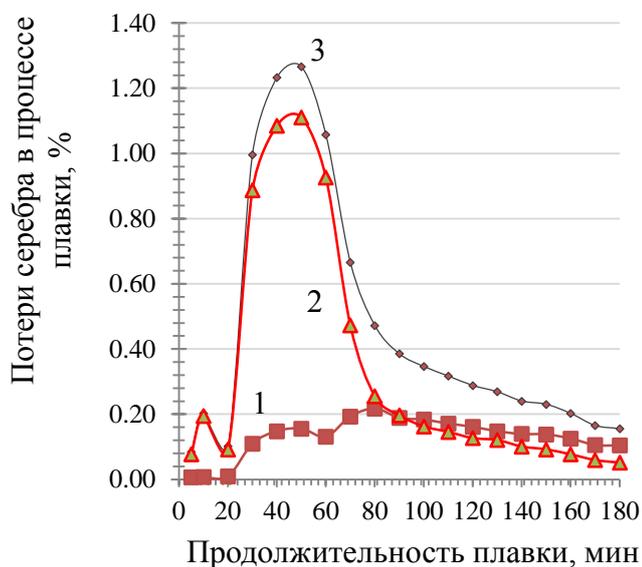


Рисунок 5 - Влияние продолжительности окислительной плавки на потери серебра: 1 - со шлаком; 2 - с отходящими парогазовыми смесями; 3 - общие.

шлаком возрастают после полного окисления и перехода цинка в шлаковую фазу. В связи с этим, для снижения потери серебра со шлаком, нами предложено, отделить цинково-силикатный шлак от расплава и полученный расплав подвергать повторной плавке с целью отчистки серебра от свинца (рисунок 6).

Из рисунка 6 видно (стр. 13), что проведение плавки с отделением цинково-силикатного шлака

способствует значительному уменьшению потери серебра со шлаком с 1,97 % до 0,02 %.

Полученные результаты способствуют повышению качества получаемого продукта за счет снижения потерь серебра со шлаком, о чем свидетельствуют представленные данные на рисунке 7.

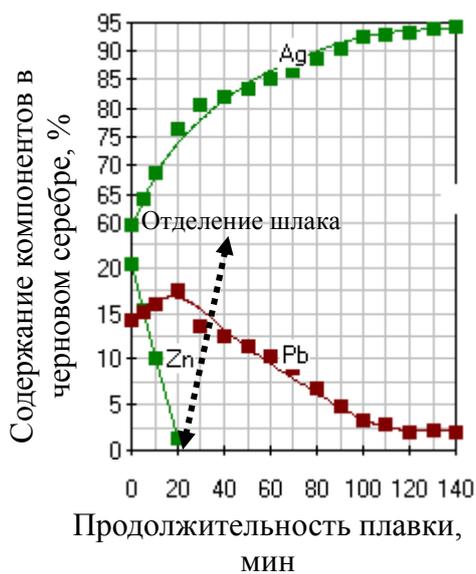


Рисунок 7 - Зависимость содержания компонентов в черновом серебре от продолжительности окислительной плавки

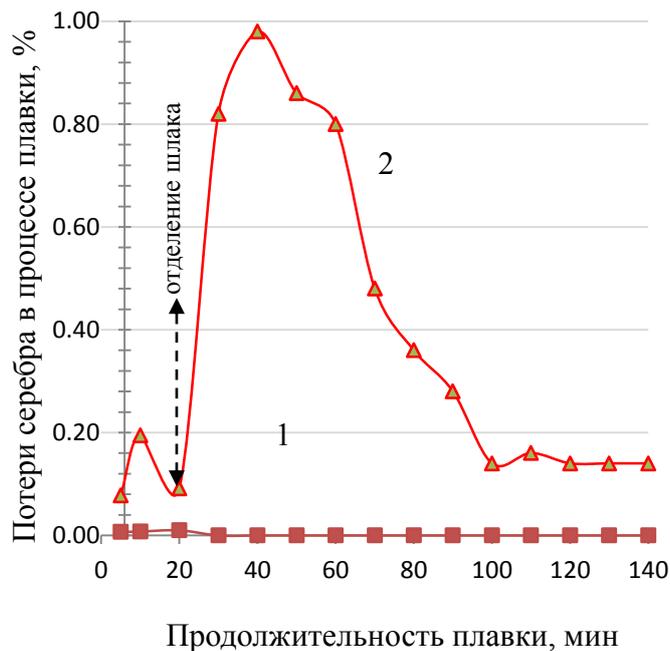


Рисунок 6 - Влияние продолжительности окислительной плавки на потери серебра: 1 - со шлаком; 2 - с отходящими газами.

Необходимо отметить, что проблемы с потерей серебра, связанные со шлаковой фазой за счет отделения цинково-силикатного шлака на начальной стадии, в значительной степени решены. Однако проблема со снижением потерь серебра с отходящими парогазовыми смесями, выделяемыми в большей степени на стадии удаления свинца, требуют дальнейшего исследования. Предполагается, что можно достичь существенного снижения потерь серебра с отходящими парогазовыми смесями, если вести процесс плавки полученного расплава после отделения цинково-силикатного шлака под слоем покровного флюса.

Известно, что покровные флюсы, часто применяемые при плавке бронз и латуней и производстве алюминия, изолируют металл, в процессе плавки от соприкосновения с атмосферой, и тем самым уменьшают потери металла с

отходящими парогазовыми смесями. В этой связи были проведены исследования по изучению влияния покровного флюса, наведенного в расплав после удаления цинково-силикатного шлака, на изменение потерь серебра и содержание свинца в черновом металле при общей продолжительности плавки 100 мин. В ходе исследования в качестве покровного флюса использовали известный флюс состава: 20 - 40 % $MgCl_2$ и 60 - 80 % $NaCl$. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты плавки с использованием покровного флюса

№ пп	Количество флюса от массы расплава, %	Содержание компонентов в расплаве, %		Потери серебра, %
		Au	Pb	
1.	-	93,38	2,64	5,10
2.	0,5	89,89	6,31	5,54
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

Показано, что при проведении плавки полученного расплава после отделения его от цинково-силикатного шлака под слоем покровного флюса достигается снижение общих потерь серебра с 5,68 % до 0,8 %.

Однако, как видно из таблицы, удаление свинца не происходит, так как покровные флюсы, покрывая поверхность расплава, изолируют его от соприкосновения с кислородом воздуха.

Для решения задачи удаления свинца окислительной плавкой, осуществляемой под слоем покровного флюса, нами предложено подвергать расплав после его отделения от цинково-силикатного шлака, скоростному охлаждению.

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 расплава серебра идет обратный процесс абсорбции – десорбция кислорода. Однако предварительными

исследованиями установлено, что процесс десорбции можно замедлить при скоростном охлаждении расплава. Данные микро-рентгеноструктурного анализа (рисунок 8, стр. 16) показали, что содержание кислорода в образцах, охлажденных при скоростном охлаждении значительно больше, чем при охлаждении в естественных условиях.

Экспериментально подтверждено (рисунок 9), что повторное расплавление чернового металла под слоем покровного флюса после скоростного охлаждения при $75\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ приводит к уменьшению содержания свинца в серебре до $0,82\text{ }\%$. Содержание серебра в черновом металле увеличивается до $96,4\text{ }\%$.

Кроме того, при данной скорости охлаждения обнаружено резкое сокращение времени полного удаления свинца (рисунок 10).

В результате двухстадийной окислительной плавки при температуре $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ с ошлакованием цинка, отделением цинково-силикатного шлака от расплава, скоростным охлаждением расплава при $75\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и плавки охлажденного чернового металла под слоем покровного флюса, получается черновой металл с содержанием в нем серебра на уровне $96,4\text{ }\%$ с минимальными его потерями - $0,18\text{ }\%$, из серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец.

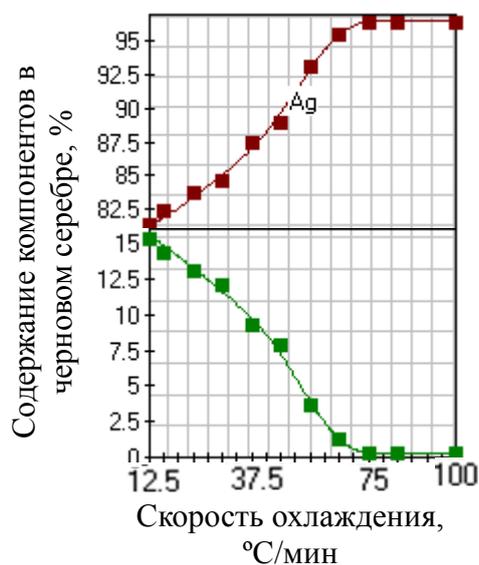


Рисунок 9 - Влияние скорости охлаждения на изменение содержания компонентов в черновом серебре

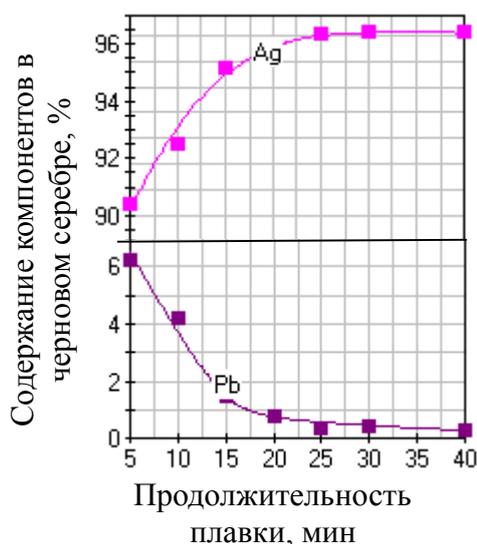
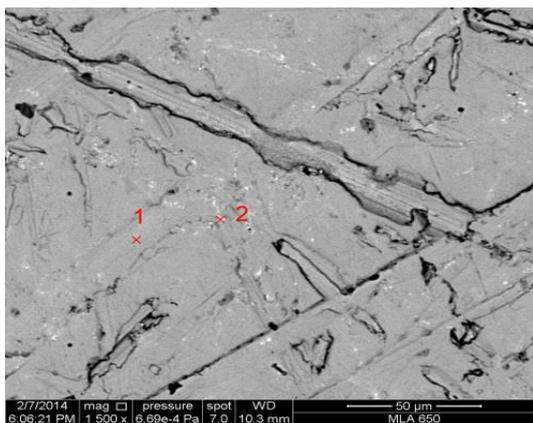
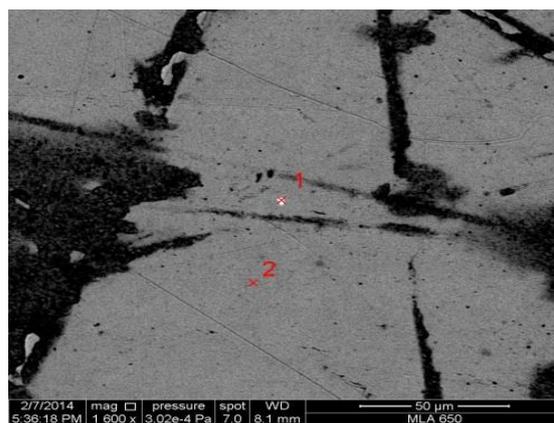


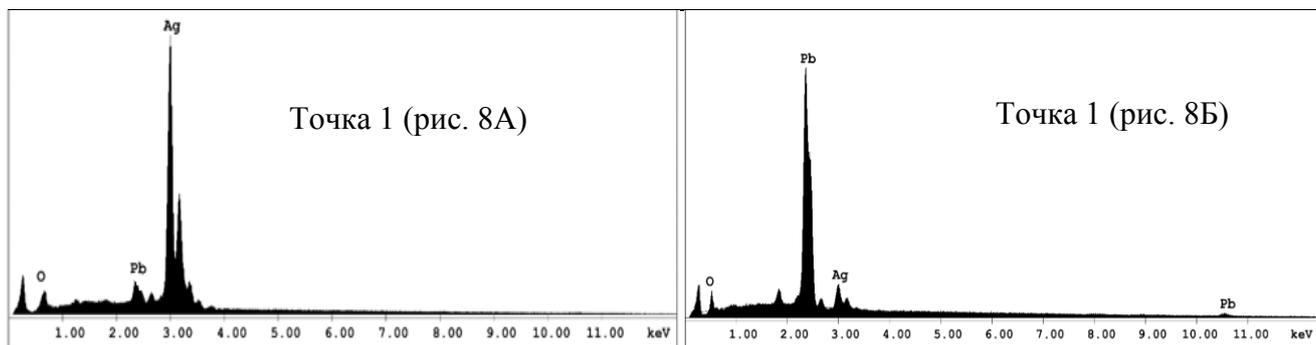
Рисунок 10 - Зависимость содержания компонентов в черновом серебре от продолжительности второй стадии плавки



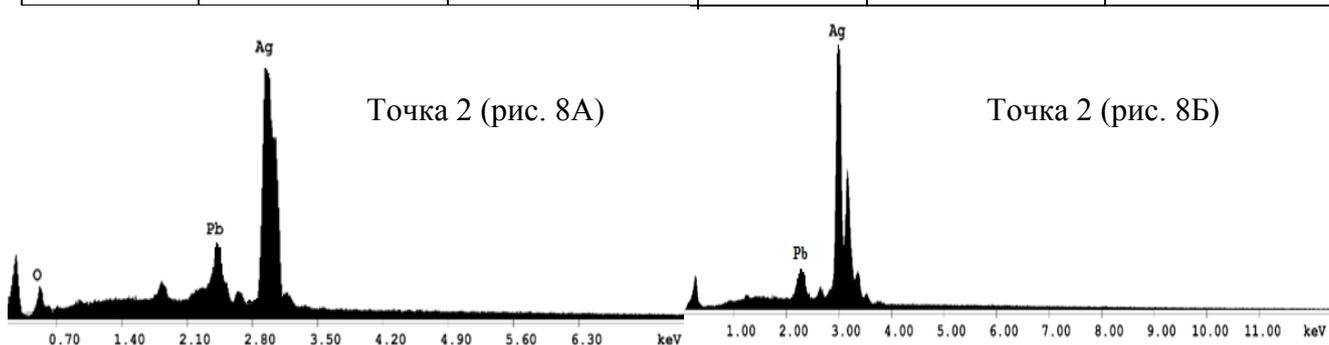
8А (скоростное охлаждение)



8Б (охлаждение в естеств. условиях)



Элемент	Содержание, (% мас.)	Содержание, (% ат.)	Элемент	Содержание, (% мас.)	Содержание, (% ат.)
О	4,70	25,16	О	1,59	10,16
Pb	1,81	0,75	Pb	8,22	4,07
Ag	93,48	74,09	Ag	90,2	85,77
Всего	100	100	Всего	100	100



Элемент	Содержание, (% мас.)	Содержание, (% ат.)	Элемент	Содержание, (% мас.)	Содержание, (% ат.)
О	17,17	62,86	Ag	88,43	93,61
Pb	30,00	8,49	Pb	11,57	6,39
Ag	52,83	28,65	Итого	100	100
Всего	100	100			

Рисунок 8 – Результаты МРСА шлифов расплава после охлаждения со скоростью 75 °С/мин (8А) и охлаждения в естественных условиях (8Б)

В четвертой главе приведены результаты полупромышленных испытаний разработанной технологии на ОАО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов» и ЗАО «ДИЭМ – 21» включающей плавку с целью ошлакования цинка (первая стадия), отделение цинково-силикатного шлака от расплава, скоростное охлаждение расплава с последующей плавкой под слоем покровного флюса (вторая стадия). Процесс переработки аккумуляторного лома осуществляли в соответствии с предложенной схемой в следующей последовательности и при следующих режимах:

1. Разделка и подготовка пробы к испытанию.
2. Прошедшие операцию разделки материалы взвешивали и направляли на плавку. При плавке применяли флюсы, содержащие кальцинированную соду и кварцевый песок с содержанием SiO_2 не ниже 96 %.
3. При загрузке шихты в печь соблюдали следующий порядок: вначале в печь загружали 1/3 приготовленных флюсов, затем в наведенную флюсовую ванну загружали сырьё – аккумуляторный лом и сверху - весь остальной флюс, необходимый для данного объема плавки.

Результаты приведены в таблице 3 (стр. 18).

По результатам полупромышленных испытаний установлено, что на первой стадии максимальное снижение содержания цинка в черновом серебре достигается при температуре 1175 °С и количестве флюсов от 40 % до 45 % от массы лома. Эти данные вполне согласуются с теми результатами, которые были получены в ходе лабораторных исследований.

После первой стадии плавки содово-силикатный шлак отделяли от расплава. Тигель с расплавленным металлом с помощью промышленных вентиляторов подвергали скоростному охлаждению. Затем сверху наводили покровные флюсы и помещали в печь для дальнейшей переработки. Результаты приведены в таблице 4 (стр. 18).

Таблица 3 – Результаты полупромышленных испытаний первой стадии плавки¹

№ плавки	Т, °С	Кол. флюса от массы лома, %	Продол. стадии, мин	Содержание компонентов, %			Потери серебра, %
				Ag	Zn	Pb	
1	1175	30	15	67,8	7,6	22,6	0,28
2			20	69,1	6,5	22,4	0,34
3			25	70,4	6,1	21,5	0,36
4			30	70,8	5,5	21,9	0,37
5		40	15	69,3	5,9	23,0	0,41
6			20	70,6	3,3	22,7	0,43
7			25	72,6	2,8	20,2	0,47
8			30	72,9	3,1	20,3	0,51
9		45	15	72,1	5,8	20,1	0,42
10			20	72,4	3,1	20,8	0,44
11			25	73,3	2,8	21,3	0,48
12			30	73,8	3,3	20,9	0,50

Таблица 4 - Результаты полупромышленных испытаний второй стадии плавки²

№ Плавки	Скорость охлажд., °С/мин	Кол. покр. флюса от массы расплава, %	Продол. стадии, мин	Содержание компонентов, %		Потери серебра, %
				Ag	Pb	
1	75	1	20	93,2	2,6	1,00
2			25	93,4	1,5	1,33
3			30	94,2	0,8	1,87
4			35	94,5	0,5	2,52
5		2	20	94,1	1,7	0,21
6			25	94,8	1,4	0,27
7			30	95,3	0,6	0,30
8			35	95,4	0,6	0,35
9		3	20	94,5	1,6	0,19
10			25	95,0	1,4	0,30
11			30	95,3	0,6	0,34
12			35	95,4	0,6	0,36

Из таблицы видно (см. табл. 4), что максимальное содержание серебра в черновом металле достигается при скорости охлаждения расплава первой

¹ В диссертации также имеются результаты проведенных исследований при температурах 1125 и 1225 °С.

² В диссертации также имеются результаты проведенных исследований при скоростях охлаждения 66,6 и 83,3 °С/мин.

стадии 75 °С/мин, количестве покровного флюса 2 % и продолжительности 30 мин.

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что для получения чернового металла с чистотой 94 – 96 % следует проводить двухстадийную плавку при температуре 1175 °С с отделением цинково-силикатного шлака от расплава после на начальной стадии, скоростным охлаждением расплава и плавкой его с наведением покровного флюса в количестве 2 % от массы расплава. На первой стадии для ошлакования цинка необходимо добавить флюсы в количестве 40 - 45 % от массы 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 пиromеталлургических процессов стоят затраты на электроэнергию, которые пропорционально могут быть снижены при сокращении продолжительности плавки.

Цинково-силикатные шлаки первой стадии плавки были подвергнуты выщелачиванию в серной кислоте. По результатам выщелачивания установлено, что максимальное извлечение цинка на уровне 93 % достигается при крупности материала – 74 мкм (60 %), соотношения Ж : Т = 4 : 1, рН – раствора 2,5 – 3,5, расходе серной кислоты - 180 кг/т сырья, продолжительности выщелачивания 4 часа.

Таким образом, по результатам полупромышленных испытаний предложена принципиальная технологическая схема, представленная на рисунке 11.

Экономический эффект от применения данной технологии за счет вовлечение в переработку серебряно-цинковых аккумуляторов содержащих свинец составил 37000 рублей на 1 тонну перерабатываемого материала.

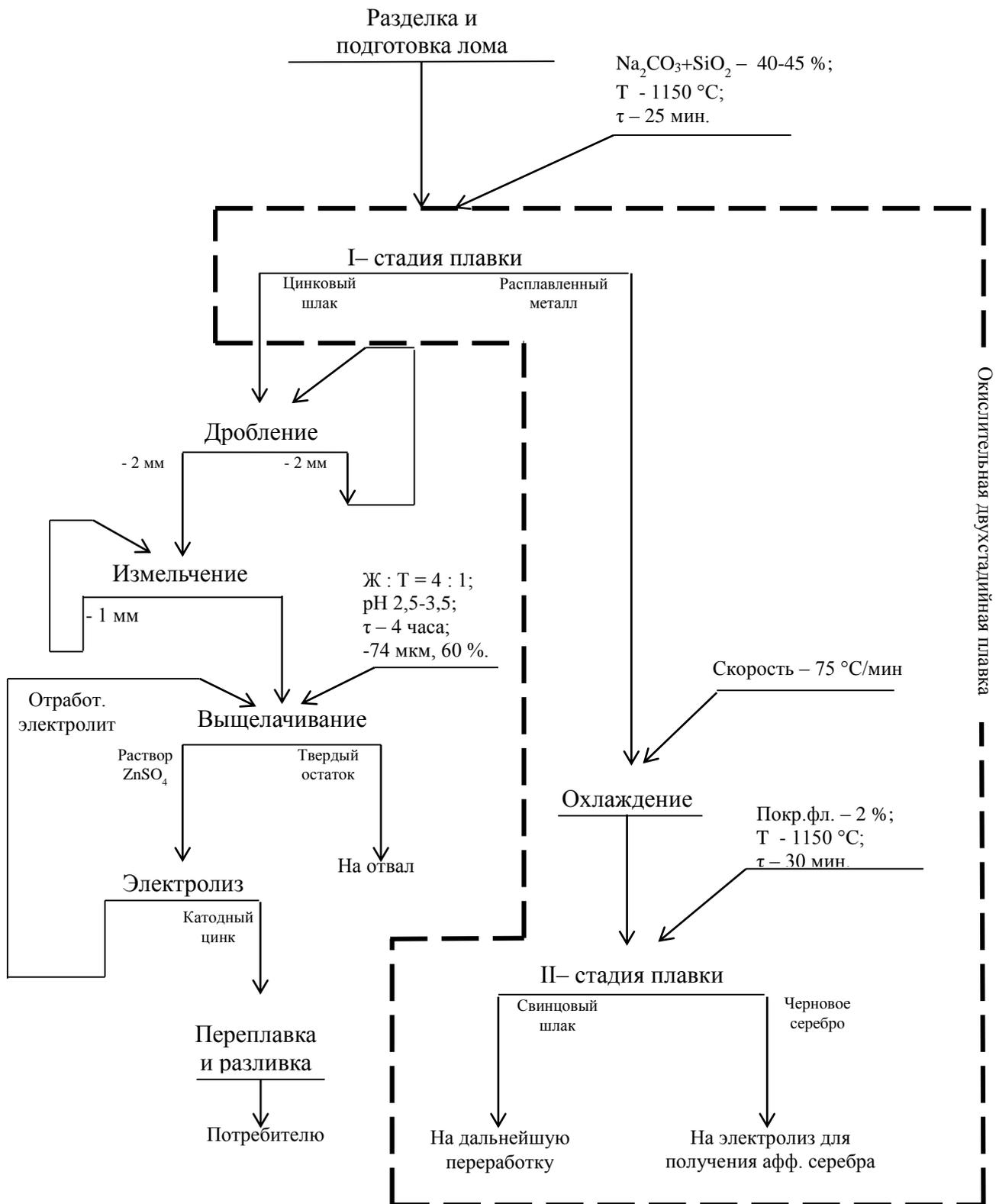


Рисунок 11- Предложенная технологическая схема переработки аккумуляторного лома

Выводы

1. Исследованы закономерности поведения компонентов при восстановительной и окислительной плавках. Установлено, что при восстановительной плавке практически не достигается удаления свинца и получения чернового серебра высокой чистотой. При этом из-за длительности восстановительной плавки потери серебра достигают 11,6 %.

2. 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.

3. 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.

4. 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 % от массы лома шлак имеет вязкость ~ 0,05 Па·с, что обеспечивает полное разделение металла и шлака.

5. Установлено, что охлаждение расплавленного металла после отделения от цинково - 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 допустимым.

6. 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, скоростное охлаждение полученного расплава и повторная его плавка под слоем покровного флюса на второй стадии позволяет получить черновое серебро с содержанием в нем целевого металла до 95,3 %.

Основные материалы диссертации опубликованы в работах:

1. Рогов, С.И. Исследование и разработка технологии переработки серебряно-цинковых аккумуляторов, содержащих свинец, двухстадийной плавкой /С.И. Рогов // Цветные металлы. – 2015. – № 1, – С. 39 – 43.
2. Разработка пирометаллургического способа ошлакования цветных металлов при плавке низкопробного лома / Л.С. Стрижко, С.И. Рогов, М.И. Котыхов и др. // Цветные металлы. – 2013. – № 5. – С. 36 – 38.
3. Совершенствование управления поставками сырья для предприятия вторичной металлургии драгоценных металлов / Г.В. Кружкова, С.И. Рогов, Ю.Ю. Костюхин, Л.С. Стрижко// Вестник УрФУ. – 2013. – № 4. – С. 47 – 53.
4. Modern technology development for processing low-grade scrap, containing lead and silver / L. Strizhko, M. Kotykhov, S. Rogov, I. Stolyarova // Science, Technology and Higher Education: materials of the international research and practice conference. - Westwood (Canada), 2012. – Vol. II. – P. 539 – 541.
5. Zur entwicklung einer technologie fur die verarbeitung von silberoxid-zink-batterien mit gleichzeitiger bleierhaltung / L. Strizhko, M. Kotykhov, S. Rogov, I. Stolyarova // Science and Education: materials of the II international research and practice conference. - Munich (Germany), 2012. Vol. I. – P.226 – 228.
6. Комплексная переработка электронного лома: экономические показатели и рекомендации по ценообразованию / Л.С. Стрижко, О.А. Криводубский, С.И. Рогов и др. // Моделирование, идентификация, синтез систем управления: материал международной научно-практической конф. – Донецк (Украина), 2012. – С. 145 – 146.
7. Разработка стратегии улучшения экономического состояния предприятия вторичной металлургии драгоценных металлов / С.И. Рогов, Ю.Ю. Костюхин, Г.В. Кружкова, Л.С. Стрижко. – М., 2014. – 216 с.