

2. Авдохин В.М., Абрамов А.А. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. М.: Недра, 1989.
3. Богданов О.С. Теория и технология флотации руд. М.: Недра, 1990.
4. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и металлы, 2008.
5. Chander S. // Int. J. Miner. Process. 2003. Vol. 72, № 1–4. P. 141.
6. Fairthorne G., Fornasiero D., Ralston J. // Ibid. 1997. Vol. 49, № 1–2. P. 31.
7. Woods R., Yoon R.H., Young C.A. // Ibid. 1987. Vol. 20, № 1–2. P. 109.
8. Woods R., Young C.A., Yoon R.H. // Ibid. 1990. Vol. 30, № 1–2. P. 17.
9. Young C.A., Basilio C.I., Yoon R.H. // Ibid. 1991. Vol. 31, № 3–4. P. 265.
10. Горячев Б.Е., Николаев А.А., Лякишева Л.Н. // Физ.-техн. пробл. разработки полезных ископаемых. 2011. № 3. С. 97.
11. Горячев Б.Е., Николаев А.А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2011. №4. С. 11.
12. Горячев Б.Е., Николаев А.А. // Физ.-техн. пробл. разработки полезных ископаемых. 2012. № 6. С. 140.
13. Горячев Б.Е., Николаев А.А. // Там же. № 2. С. 150.

УДК 66.021, 546

## ВСКРЫТИЕ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ ХЛОРИДОМ АММОНИЯ

© 2013 г. А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, Е.Б. Порывай, С.Н. Чегринцев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Предложен гидрометаллургический метод переработки медеплавильных шлаков с помощью хлорида аммония. Разработана принципиальная технологическая схема передела. Проведены исследования вскрытия шлака с помощью хлорида аммония и даны рекомендации по аппаратурному оформлению процесса. Минералами, образующими медеплавильный шлак, являются  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Вскрытие необходимо проводить при температуре 280 °С в течение 4 ч при постоянном перемешивании и соотношении шлак : хлорид аммония = 1 : 2.

**Ключевые слова:** хлорид аммония, медеплавильный шлак, хлорометаллаты аммония, фаялит, гидрометаллургия, цементация.

A hydrometallurgical method of copper-smelting slag processing by means of ammonium chloride is proposed. A basic processing diagram has been developed. Investigations of slag decomposition by ammonium chloride are conducted and the recommendations concerning the process implementation are given. Minerals, which form copper-smelting slag, are  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . The decomposition should be carried out at temperature of 280 °C for 4 hours with continuous agitation and at slag/ammonium chloride ratio of 1 : 2.

**Key words:** ammonium chloride, copper-smelting slag, ammonium chlorometallates, fayalite, hydrometallurgy, carbonization.

Проблема накопления твердых отходов металлургических производств широко описана в литературе [1, 2].

Шлаки на основе фаялита труднообогатимы фи-

зическими методами, необходимо разрабатывать химические способы переработки данного вида сырья. Цель данной работы — вскрыть медеплавильные шлаки хлоридом аммония.

**Дьяченко А.Н.** – докт. техн. наук, зав. кафедрой химической технологии редких элементов Национального исследовательского политехнического университета (634034, г. Томск, пр-т Ленина, 30). E-mail: atom@tpu.ru.

**Крайденко Р.И.** – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: kraydenko@tpu.ru.

**Чегринцев С.Н.** – аспирант той же кафедры. E-mail: chesen@sibmail.ru.

**Порывай Е.Б.** – на время проведения работ – гл. обогатитель ОАО «Уралэлектромедь» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, ул. Ленина, 1), в настоящее время – пенсионер. E-mail: isfarii@gmail.com.

В исследованиях использовали медеплавильный шлак, химический состав которого был следующим, мас. %:

Cu .....	0,54	CaO .....	8,2
Zn .....	7,00	SiO <sub>2</sub> .....	31,4
S .....	1,09	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	2,64
Fe .....	29,6		
Au .....	0,1 г/т		
Ag .....	4,7 г/т		

Взаимодействие хлорида аммония с соединениями металлов описано в работах [3, 4]. Хлорид аммония реагирует с оксидами железа, меди и цинка с образованием хлороаммонийных соединений данных металлов.

Для определения минерального состава были проведены рентгенофазовый (РФА) и химический анализы медеплавильного шлака (рис. 1). Было установлено, что в состав шлака входят следующие минералы, %:

Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	53,9	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> .....	4,2
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	2,0	FeS .....	3,0
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	14,0	SiO .....	5,7
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	12,7		

Опираясь на работы [3, 4], считаем, что хлорирование медеплавильного шлака проходит через стадию образования хлороаммонийных соединений металлов, далее происходит их разложение до хлоридов металлов по реакциям

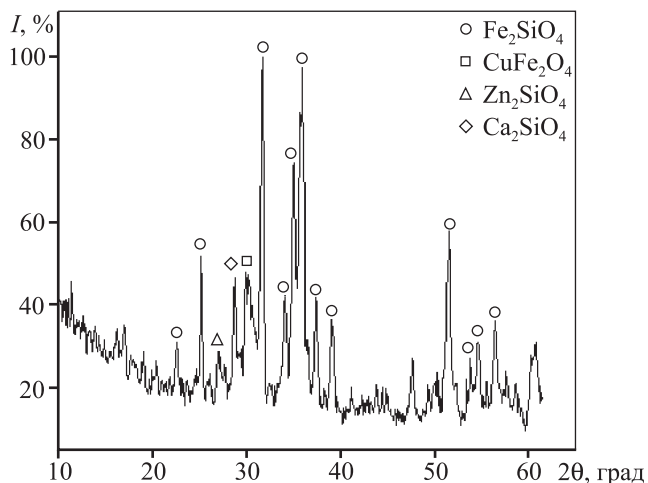
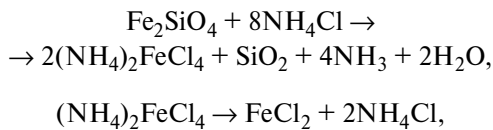
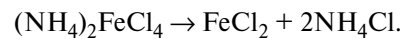
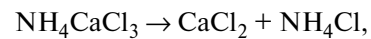
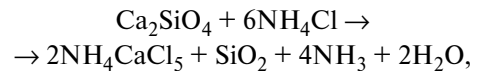
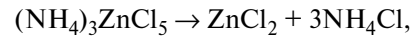
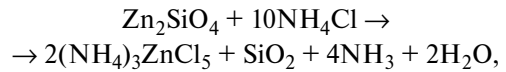
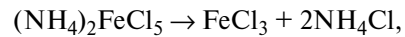
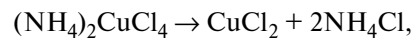
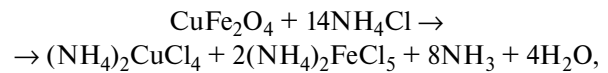


Рис. 1. Данные РФА медеплавильного шлака



Расчеты показали, что для получения хлорометаллатов аммония из медеплавильного шлака на 1000 кг сырья необходимо 1840 кг хлорида аммония. Эксперименты выполняли при соотношениях шлак : NH<sub>4</sub>Cl = 1 : 2 и 1 : 3.

Переработку шлака проводили в барабанной вращающейся печи непрерывного действия, производительность составляла 1 кг/ч по исходной шихте. Параметры печи были следующие:

- длина барабана печи — 2,5 м;
- его материал — сталь 3;
- угол наклона барабана — 1,2°;
- скорость его вращения — 50 об/мин;
- мелющие тела — стальные шары Ø 38 мм;
- отвод реакционных газов — противотоком.

Эксперименты по хлорированию осуществляли при температуре  $t \geq 200$  °С (см. таблицу), шлак предварительно измельчали до 0,074 мм, время протекания процесса — 4 ч. При  $t > 300$  °С образовавшийся хлорид цинка начинал плавиться.

Результаты РФА продукта хлорирования медеплавильного шлака хлоридом аммония во вращающейся печи при  $t = 280$  °С показали, что основным его компонентом является тетрахлороферрат аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>). Также присутствуют пики, характерные для фаялита (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) (рис. 2). При дальнейшей переработке необходимо учитывать, что хлорированный продукт представлен растворимыми хлорометаллатами аммония: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZnCl<sub>5</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>CaCl<sub>3</sub>.

При хлорировании в барабанной вращающейся печи непрерывного действия степень вскрытия

**Хлорирование медеплавильного шлака в барабанной вращающейся печи непрерывного действия**

Условия хлорирования		Содержание металла в нескрывшемся шлаке, %		
<i>t</i> , °С	Соотношение реагентов (шлак : NH <sub>4</sub> Cl)	Fe	Cu	Zn
200	1 : 2	34,5	0,2	4,7
200	1 : 3	33,1	0,2	4,5
220	1 : 2	35,0	0,16	3,9
220	1 : 3	35,6	0,15	3,5
240	1 : 2	33,2	0,1	2,8
240	1 : 3	35,1	0,14	2,6
260	1 : 2	37,2	0,2	2,1
260	1 : 3	32,3	0,19	1,9
280	1 : 2	33,6	0,017	1,3
280	1 : 3	33,7	0,016	0,12
300	1 : 2	34,2	0,016	0,12
300	1 : 3	36,1	0,015	0,12
340	1 : 3	22,0	0,19	1,0
Содержание в исходном сырье		29,6	0,54	7,0

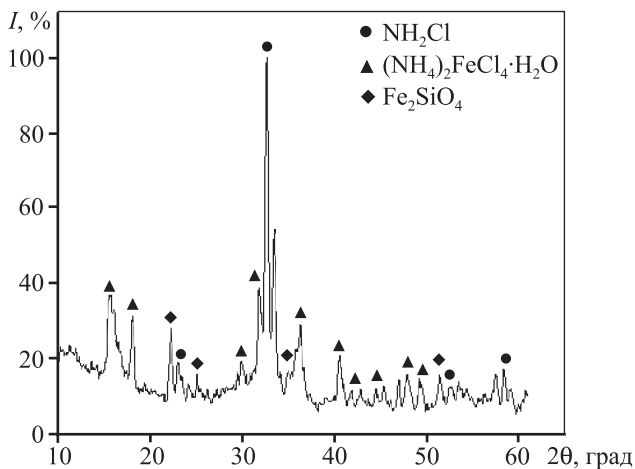


Рис. 2. Данные РФА продукта хлорирования

меди и цинка увеличивалась с повышением температуры и избытка хлорида аммония, достигая 90 % при *t* = 280 °С. Извлечение железа при максимальной температуре 340 °С возможно только на 20 %. Хлорированный продукт загрязняется железом коррозии аппарата и мелющих тел.

На основании результатов исследований можно предложить следующую технологическую последо-

вательность выделения меди, железа и цинка из медеплавильного шлака (рис. 3). Измельченный шлак вскрывается хлоридом аммония до образования хлоридов металлов. Выделяющиеся по реакции аммиак и вода улавливаются для образования аммиачной воды. Хлорированный продукт подвергается водному выщелачиванию для отделения непрореагировавшего остатка. Раствор, содержащий хлориды ценных компонентов, обрабатывается цинковой пылью для получения металлической меди. Двухва-

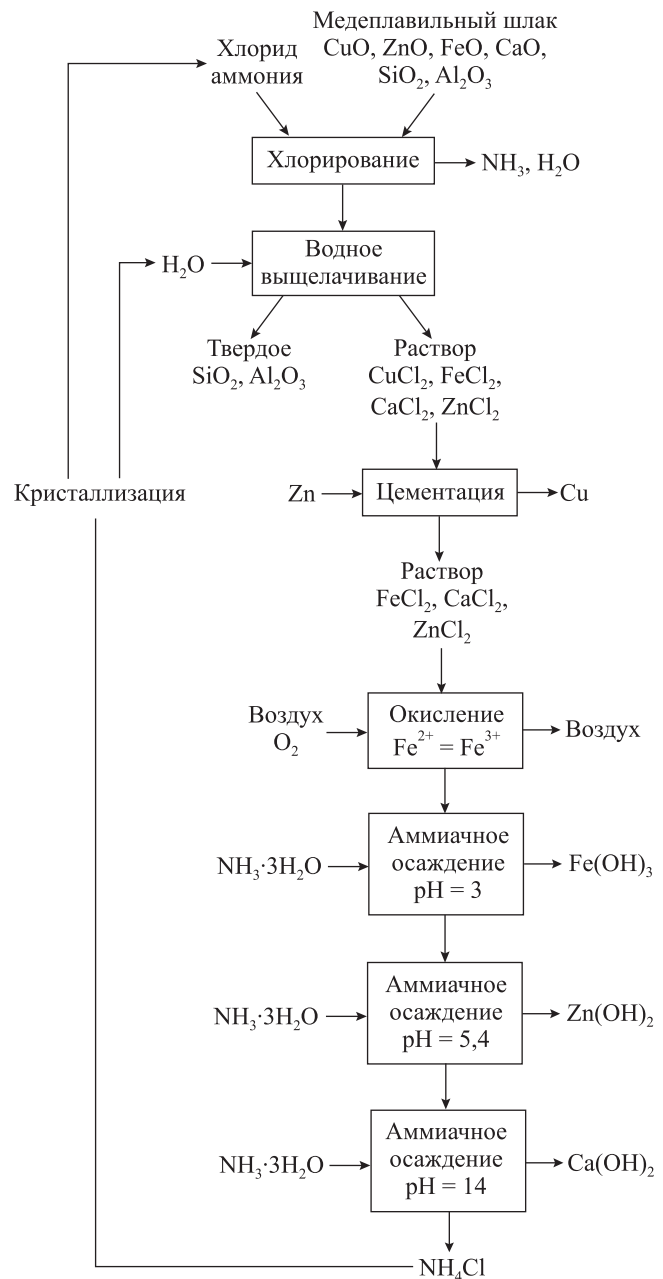
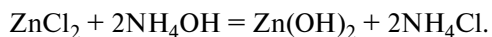


Рис. 3. Технологическая последовательность переработки медеплавильного шлака

лентое железо переводится в трехвалентную форму кислородом воздуха и выделяется в виде гидроксида железа путем обработки 25 %-ным раствором аммиака в воде до pH = 3.

При повышении pH раствора до 5,4, а затем до 14 последовательно выделяются цинк и кальций в форме гидроксидов [5, 6].

В результате аммиачной обработки раствора происходит регенерация хлорида аммония:



Таким образом из шлака медеплавильного производства можно выделить медь и цинк.

## ВЫВОДЫ

1. Вскрытие шлака хлоридом аммония необходимо проводить при температуре 280 °С в течение 4 ч.
2. Вскрытие медеплавильного шлака предлагается осуществлять в футерованной барабанной вращающейся печи.
3. Хлороаммонийный способ позволяет дости-

гать извлечения железа на 20 %, меди и цинка — более чем на 90 %.

*Работа выполнена в рамках хоздоговора между ОАО «Уралэлектромедь» и ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров А.Б. // Сорос. образ. журн. 2000. Т. 6, № 8. С. 76.
2. Лапин В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков. Вып. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
3. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. // Хим. технология. 2010. Т. 11, № 2. С. 91.
4. Борисов В.А., Крайденко Р.И. // Хим. пром-сть сегодня. 2010. № 7. С. 5.
5. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. 4-е изд. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
6. Boyang Liu, Dechang Jia, Yingfeng Shao, Jiancun Rao // Mater. Chem. Phys. 2009. № 114. P. 391.

УДК 669.02 : 541.123.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ВЮСТИТНОГО И ШПИНЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Fe–Ge–O

© 2013 г. С.В. Штин, А.А. Лыкасов

Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ), г. Челябинск

Методом измерения ЭДС гальванического элемента с твердым электролитом (методом ЭДС) исследованы условия равновесия вюститного и шпинельных растворов в системе Fe–Ge–O в интервале температур  $T = 1100\div 1300$  К. Для определения фазового состава использованы рентгенографический и микро рентгеноспектальный методы анализа. Установлено, что магнетит и германат железа ограниченно растворяются друг в друге. Построены изотермические сечения фазовой диаграммы системы Fe–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> при  $T = 1273$  и  $1173$  К.

**Ключевые слова:** железо, германий, кислород, вюстит, шпинель, фазовая диаграмма.

The method of EMF measurement of a galvanic cell with solid electrolyte (EMF method) has been used for examination of the equilibrium conditions of wustite and spinel solutions in the Fe–Ge–O system in the temperature range of  $T = 1100\div 1300$  K. X-ray diffraction and micro X-ray spectral methods were used for determination of phase composition. It is found that magnetite and iron germanate are restrictedly dissolved in each other. Isothermal sections of the phase diagram of the Fe–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> system are plotted at  $T = 1273$  and  $1173$  K.

**Key words:** iron, germanium, oxygen, wustite, spinel, phase diagram.

**Штин С.В.** – канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии ЮУрГУ (454080, г. Челябинск, пр-т им. Ленина, 76).  
Тел.: (351) 267-94-91. E-mail: swet-shtin@mail.ru.

**Лыкасов А.А.** – докт. хим. наук, профессор той же кафедры. Тел.: (351) 267-94-91. E-mail: vic@susu.ac.ru.