



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 175 353** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 22 B 7/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000101964/02, 24.01.2000 (24) Дата начала действия патента: 24.01.2000 (46) Дата публикации: 27.10.2001 (56) Ссылки: ЧЕРЕПАНОВ К.А. и др. Утилизация вторичных материальных ресурсов в металлургии. -М.: Металлургия, 1994, с. 180-181. МЕЛЬНИКОВ С.М. Металлургия ртути. -М.: Металлургия, 1971, с.215. СНУРНИКОВ А.П. Гидрометаллургия цинка. -М.: Металлургия, 1981, с.325. US 4087276, 02.05.1978. (98) Адрес для переписки: 454106, г.Челябинск, Свердловский тракт, 24, АООТ "Челябинский электролитный цинковый завод"	(71) Заявитель: Акционерное общество открытого типа "Челябинский электролитный цинковый завод" (72) Изобретатель: Гейхман В.В., Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Колесников А.В., Кутейников В.Н., Марченко А.К., Лукьянчиков В.А. (73) Патентообладатель: Акционерное общество открытого типа "Челябинский электролитный цинковый завод"
--	--

(54) СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ РТУТНО-СЕЛЕНОВОГО ШЛАМА ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

- (57) Способ утилизации ртутно-селенового шлама цинкового производства относится к металлургии цветных металлов и может быть использован при утилизации шламов сернокислотного передела цинкового производства. Предложено ртутно-селеновый шлам смешивать с пульпой гидроксида кальция при соотношении компонентов в пульпе $\text{Ca(OH)}_2 : (\text{S}+\text{Se})_{\text{шлама}} = (2,0 - 2,5) : 1$ с последующей сушкой смеси и пирометаллургической переработкой высушенного продукта, обеспечивается повышение комплексности использования сырья и отсутствие коррозии оборудования. 1 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 175 353** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 22 B 7/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000101964/02, 24.01.2000

(24) Effective date for property rights: 24.01.2000

(46) Date of publication: 27.10.2001

(98) Mail address:
454106, g.Cheljabinsk, Sverdlovskij trakt,
24, AOOT "Cheljabinskij ehlektrolitnyj
tsinkovyj zavod"

(71) Applicant:
Aksionernoe obshchestvo otkrytogo tipa
"Cheljabinskij ehlektrolitnyj tsinkovyj zavod"

(72) Inventor: Gejkhman V.V.,
Kazanbaev L.A., Kozlov P.A., Kolesnikov
A.V. , Kutejnikov V.N., Marchenko
A.K. , Luk'janchikov V.A.

(73) Proprietor:
Aksionernoe obshchestvo otkrytogo tipa
"Cheljabinskij ehlektrolitnyj tsinkovyj zavod"

(54) **METHOD OF UTILIZATION OF MERCURY-SELENIUM ZINC PRODUCTION SLIME**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy of non-ferrous metals,
particularly, utilization of slimmer of
sulfuric acid conversion of zinc production.
SUBSTANCE: mercury- selenium slime is mixed
with calcium hydroxide pump at ratio of

Ca(OH)_2 : $(\text{S+Se})_{\text{slime}}$ = (2,0-2,5):1
components in pulp followed by drying of
mixture and pyrometallurgical processing of
dried product. EFFECT: more complex use of
raw materials elimination of corrosion of
equipment. 1 ex, 1 tbl

Изобретение относится к металлургии цветных металлов и может быть использовано при утилизации шламов сернокислотного передела цинкового производства.

Известен способ обработки шламов сернокислотного производства перманганатом калия и серной кислотой с последующим захоронением шлама в шламонакопителе [см. Цветные металлы, N 5, 1984, с. 32-33].

Однако, обработанный по такому способу ртутно-селеновый шлам не может быть утилизирован в условиях действующих производств, т.к. ртуть и селен находятся в форме трудновосстановимых соединений, а шлам как продукт I класса опасности требует высоких затрат на свое захоронение.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату (прототипом) является способ утилизации ртутно-селенового шлама цинкового производства, включающий операции его смешения с раствором соды, сушку и последующую пирометаллургическую переработку высушенного продукта [К.А. Черепанов, Г.И. Черныш, В.М. Динельт, Ю.И. Сухарев "Утилизация вторичных материальных ресурсов в металлургии", М., Металлургия, 1994 г., с. 180-181]. Способ имеет следующие недостатки:

- при одностадийном обжиге ртуть не извлекается, при двухстадийном ее извлечение составляет 18-20%;

- "ступа" значительно загрязнена ртутью (содержание ртути 16-18%) и из нее практически невозможно извлечь селен.

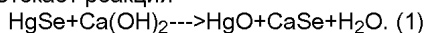
Техническим результатом изобретения является интенсификация процесса отгонки ртути, получение "ступы", пригодной для извлечения селена, повышение комплексности использования сырья. Указанный результат достигается тем, что в способе утилизации ртутно-селенового шлама цинкового производства, включающем операции смешения, сушки и пирометаллургической переработки высушенного продукта, на стадию смешения в пульпу гидроксида кальция подают ртутно-селеновый шлам из расчета следующего соотношения компонентов:

$$\text{Ca(OH)}_2 : (\text{S} + \text{Se})_{\text{шлама}} = (2,0-2,5) : 1.$$

Способ осуществляется следующим образом.

В пульпу гидроксида кальция с соотношением ж:т = (4-5):1 вводят ртутно-селеновый шлам в количестве, обеспечивающем соотношение компонентов $\text{Ca(OH)}_2 : (\text{S} + \text{Se})_{\text{шлама}} = (2,0-2,5) : 1$. Пульпа ртутно-селенового шлама выдерживается в течение 1 часа (время протекания реакции (1)) и направляется на сушку.

С целью обеспечения полного контакта всех частиц шлама с гидроксидом кальция смешение материалов производится, когда они находятся в пульпе. Гидроокись кальция нейтрализует остатки серной кислоты, адсорбированной на поверхности шлама. Реакция сопровождается выделением тепла, пульпа нагревается до 70-80°C, в дальнейшем протекает реакция

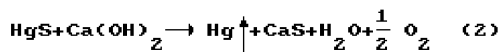


Гидроксид кальция является гидрофобным коагулянтом для частиц ртутно-селенового шлама, находящихся в пульпе. Поэтому непрореагировавший (избыточный) гидроксид кальция адсорбируется катионом молекулы -

ионом кальция (Ca^{2+}) на поверхности частиц концентрата. Вследствие этого расход гидроксида кальция (с учетом его активности 80%) для связывания серы и селена практически равен стехиометрическому и степень использования добавки составляет около 115%.

Подсушенная шихта с влажностью 18-20% направляется на пирометаллургическую переработку.

Пирометаллургическая переработка ведется в трубчатых печах при температуре 680-700°C. В печи протекает реакция (2)



для "удаления" кислорода в печь подгружается при необходимости коксик.

Ртуть улавливается в газоходной системе, а ступа, содержащая сульфиды селена и серы, может быть использована для извлечения селена.

Интервал добавки гидроксида кальция (2,0-2,5) обусловлен ее активностью. Дальнейшее повышение добавки (более 2,5) не увеличивает степень пироселекции ртути от селена и приводит к перерасходу реагента. Добавка гидроксида кальция менее (2,0) не позволяет полностью связать селен и при обжиге ртуть загрязняется селеном, а "ступа" ртутью. Кроме того, холодильное оборудование подвергается интенсивной коррозии.

Пример. Влияние добавки гидроксида кальция на показатели утилизации ртутно-селенового шлама.

В пульпу гидроксида кальция (ж:т = 5:1) добавляют ртутно-селеновый шлам, имеющий следующий состав, %: ртуть - 21,2; селен - 4,6; сера - 5,2; мышьяк - 0,03; фтор - 0,1; цинк - 2,2; свинец - 3,5 в количестве, обеспечивающем соотношение компонентов в пульпе $\text{Ca(OH)}_2 : (\text{S} + \text{Se})_{\text{шлама}} = 1,8; 2,0; 2,3; 2,5; 2,7$. Полученную пульпу перемешивают в мешалке $V = 2,5 \text{ м}^3$ в течение часа. Затем пульпу выгружают на греющий настил и подвергают сушке в течение 8 часов при температуре 70-80°C.

Высушенный материал с влажностью 19% подвергают обжигу в трубчатой печи ($\varnothing$ - 1 м; L-12 м) в течение 1 ч при температуре 690 °С. Производительность печи составляет 4,5 т/ч. Полученная ртуть улавливается в конденсаторе и соответствует марке Р-3 (сод. ртути 99,9%), а ступа с содержанием ртути 1,2% и селена 6,5% направляется на механическую отбивку "ступы", с последующим извлечением селена. Извлечение ртути в готовый металл составляет 70%. Для сравнения проводили опыт по прототипу. В содовый раствор с концентрацией соды 35% загружали ртутно-селеновый шлам. Затем подвергали сушке до влажности 18-20% (определяется условием транспортировки). Время сушки составляет 240 час при температуре 70-80 °С.

Пирометаллургическую переработку вели в трубчатой печи, как описано выше. При этом было получена ртуть марки Р-3 при извлечении 3%, а содержание ртути в "ступе" составляло 17,2%. При повторном обжиге удалось извлечь 21% ртути. "Ступа" с содержанием ртути 13,9% не пригодна к самостоятельной переработке с извлечением

селена, а захоронение такого экологически опасного продукта требует устройства специального хранилища. Результаты опытов приведены в таблице.

Из приведенных данных видно, что при повышении величины добавки (соотношения гидроксида кальция к сумме серы и селена в шламе более 2,5) не приводит к существенному увеличению положительного эффекта при пирометаллургической селекции ртути и селена. Снижение величины добавки менее 2,0 увеличивает время сушки шлама, а также снижает извлечение ртути и потери ртути со "ступой" при пирометаллургической селекции шлама.

Таким образом, данные, приведенные в примере, показывают, что в предлагаемом способе при использовании гидроксида кальция в качестве добавки к ртутно-селеновому шламу соотношение гидроксида кальция к сумме серы и селена, содержащихся в шламе, должно быть равным (2,0-2,5):1.

Использование способа обеспечит по

сравнению с известным следующие преимущества:

- получается шлам, пригодный для утилизации, с извлечением из него ртути в товарную продукцию (извлечение 70%, ртуть марки Р-3), а "ступы" пригодна для получения из нее селена;

- оборудование при пирометаллургической селекции не корродирует;

- повышается комплексность использования сырья за счет дополнительного извлечения из отхода цинкового производства ртути и селена.

Формула изобретения:

Способ утилизации ртутно-селенового шлама цинкового производства, включающий операции смешения, сушки и пирометаллургической переработки высушенного продукта, отличающийся тем, что перед сушкой проводят операцию смешения ртутно-селенового шлама и пульпы Гидроксида кальция при соотношении компонентов в пульпе $\text{Ca}(\text{OH})_2 : (\text{S} + \text{Se})_{\text{шлама}} = (2,0 - 2,5) : 1$.

25

30

35

40

45

50

55

60

**Влияние добавки гидроксида кальция на показатели утилизации
ртутно-селенового шлама.**

Наименование способа	Соотношение гидроксида кальция к сумме серы и селена в шламе	Время сушки, час	Пирометаллургическая переработка					
			сод. ртути, %		извлечение ртути, %	сод. селена, %		состояние оборудования
			в «ступе»	в товарной продукции		в «ступе»	в товарной ртути	
предлагаемый	1,8	9	2,3	98,1	68,1	6,3	0,1	слабая коррозия
	2,0	8	1,2	99,9	70,0	6,5	следы	не корродирует
	2,3	8	1,2	99,9	70,0	6,5	--“--	--“--
	2,5	7	1,1	99,9	71,0	6,5	--“--	--“--
	2,7	7	1,0	99,9	72,0	6,5	--“--	--“--
известный (прототип)	---	240	13,9	96,1	3,0	3,1	1,4	сильная коррозия