

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ КЛИНКЕРА ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Кенжаева С.А.,**

**Тошкодирова Р.Э.**

Алмалыкский филиал

Ташкентского Государственного Университета

### АННОТАЦИЯ

*Клинкер считается отходом цинкового производства и богат не только цветными и благородными, но и редкими металлами. Создание технологии комплексного извлечения металлов из состава клинкера, является одной из основных и проблемных задач ученых современности. В статье приводятся результаты опытов по извлечению редких металлов из состава клинкера.*

**Ключевые слова:** магнитная сепарация, магнитная фракция, гидрометаллургия выщелачивание, раствор, пенный продукт, редкие металлы, кек, клинкер.

### ANNOTATSIYA

*Klinker-rux ishlab chiqarish chiqindisi hisoblanib, nafaqat rangli va nodir, balki noyob metallarga ham boy. Klinker tarkibidan metallarni kompleks ajratib olish texnologiyasini yaratish zamonamiz olimlarining asosiy va muammoli vazifalaridan biridir. Maqolada klinker tarkibidan noyob metallarni ajratib olish bo'yicha tajribalar natijalari keltirilgan.*

**Kalit so'zlar:** magnitli boyitish, magnitli fraksiya, gidrometallurgiya, tanlab eritish, eritma, ko'pikli mahsulot, kamyob metallar, kek, klinker.

### ABSTRACT

*Clinker – waste of zinc production is rich not only in non-ferrous and noble, but also in rare metals. The creation of a technology for complex extraction of metals from clinker is one of the main and problematic tasks of modern scientists. The article presents the results of experiments on the extraction of rare metals from clinker.*

**Keywords:** magnetic enrichment, magnetic fraction, hydrometallurgy, selective melting, solution, foaming product, rare metals, cake, clinker.

### ВВЕДЕНИЕ

Клинкер - техногенный отход цинкового производства в настоящее время перерабатывается в основном пирометаллургическим способом. В данной статье проводится анализ данного метода переработки на различных

предприятиях и предлагается гидрометаллургический способ переработки, как наиболее перспективное направление в данное время [1].

Клинкер, полученный в процессе вальцевания цинковых кеков, является отходом цинкового производства, который на данный момент считается техногенным образованием, содержащим цветные и благородные металлы, однако он характеризуется сложным химико-минералогическим составом. Основные компоненты клинкера: железо, цинк, медь, свинец, благородные металлы, свободный углерод (коксик), кремнезем, CaO, MgO, глинозем, но кроме этого в составе клинкера имеются и редкие металлы такие как литий, барий, титан, вольфрам, ванадий, молибден. Ежегодно при переработке сырья на цинковом заводе прирост клинкера увеличивается на 25-30 тонн в год. С момента эксплуатации цинкового завода на сегодняшний день накопилось около 500 тысяч тонн клинкера.

### **ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ**

Клинкер является рыхлом материалом, которое образуется (восстановительный обжиг, при 1140-1200°C) цинковых промышленных продуктов (кеков, раймовки, шлаков, руды) и присутствие известняка (антиспекатель) и коксика (восстановитель и антиспекатель) и химический состав разных заводов различный, содержание в среднем, %: 0,83-3,56 Zn; 0,0,62-4,10 Cu; 0,41-2,18 Pb; -15-25 Fe, кокс-20-30 %.

Схема разработанная С.М.Авдюимовым с сотрудниками состояла из комбинированного обогащения клинкера с отстаиванием и магнитной сепарацией, но не была успешной, так как нельзя разделить компоненты методом обогащения, потому что компоненты распределяются по всем продуктам. По методу Мостовича (отсадка, магнитная сепарация или флотация) можно увеличить количество цветных металлов, но будет снижаться извлечение благородных металлов. [2] Исследования Ю.В. Андреева заключаются в следующей технологии. Клинкер измельчается до 0,074 мм (60-90 %) и подвергается мокрой магнитной сепарации, полученная магнитная фракция далее выщелачивается раствором серной кислоты (0,4-2,4 кг H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 1 кг Fe). Исследования по магнитной сепарации с последующим выщелачиванием магнитной фракции и переработкой флотационным методом считается многостадийным. Для проведения необходимо сразу несколько методов и в итоге всё равно кеки после кучного выщелачивания подвергают плавке в печи.

Исследования сотрудников института «Механобр» установили, что, наилучшие результаты электромагнитного обогащения клинкера достигается при крупности 2 мм. Авторы предлагают использовать клинкер и магнитный концентрат полученный при его обогащении в качестве присадок. В работе не приводятся данные по поведению углерода и благородных металлов, что не дает возможности сделать выводы о рациональном использовании продуктов обогащения [3]. На фабрике ТОО «Казцинтек» переработали клинкер магнитным и флотационным методом обогащения. Применялось трёх стадийная магнитная сепарация в итоге получено три продукта, магнитный, не магнитный, промпродукт. По содержанию железа он соответствует товарному концентрату, промпродукт даёт выход 40-70 % обогащенная флотацией, немагнитная среда содержит –кокс. Недостатком этого способа извлечения металлов является две основных контрольных и перечистных операций с выходом хвостов, которые необходимо опять перерабатывать. [4]. Способ извлечения из клинкера меди и цинка в виде сульфатного раствора, который направляют в цинковое производство, а получающийся кек сульфата свинца отгружают в свинцовое производство. Способ включает обжиг с хлоринатором  $\text{CaCl}_2$  с выделением возгонов хлоридов цветных металлов, солянокислым их орошением и осаждением гидратного кека цветных металлов нейтрализацией растворов мокрого улавливания возгонов известью. Огарок после обжига, содержащий около 0,2% меди, 0,3% цинка, 0,1% свинца и практически все благородные металлы, направляется в отвал, а гидратный кек растворяется в отработанном электролите с получением сульфатного раствора меди и цинка и кека сульфата свинца. Основными недостатками способа являются потери благородных металлов с отвальным огарком, сложность и много стадийность схемы, связанные с использованием хлорид возгонки и солянокислого мокрого улавливания возгонов, применение дорогого и дефицитного компонента - соляной кислоты, требующей также особых мер техники безопасности [5]. Новый метод переработки включающий низкотемпературный сульфатизирующий обжиг клинкера, позволяющий трансформировать «упорные» минералы в растворимые сульфатные соли меди и цинка, которые аммиачным выщелачиванием селективно извлекаются в раствор в виде стойких аммиакатов  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  и  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ . При этом железо в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и основная часть свинца в виде  $\text{PbSO}_4$  остаются в кеке. Сущность сульфатизации клинкера с использованием концентрированной серной кислоты состоит в следующем: клинкер гранулируют до фракции - 5 мм в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , путем

раздельной подачи компонентов на вращающийся чашевой гранулятор; далее, гранулы подвергают низкотемпературному обжигу в оборудовании, изготовленном из обычной стали в качестве оборудования могут быть использованы печи КС («кипящий слой»), многоподовые печи и др. агрегаты. [6]. При утилизации клинкера должна быть его сепарация по магнитной восприимчивости с выделением товарного коксика и магнитной фракции в условиях Мизурский обогатительной фабрики. Глубокую переработку магнитной фракции целесообразно осуществлять в условиях фабрик, перерабатывающих методом флотации медноколчеданные руды. Это дает возможность использовать существующую технологическую схему и оборудование с незначительными изменениями. Из магнитной фракции выделяют железный концентрат и медный промпродукт, а также флотационный угольный концентрат. [7]

Учеными были проведены исследования по применению гидрометаллургической технологии безотходной переработки клинкера с полной его утилизацией и высоким извлечением в товарную продукцию, соответственно, Au и Ag на 80-90 и 55-65 %% в виде сплава Доре (1,7% Au и 98% Ag); Cu на 90-95% в виде медного цементного порошка (95% меди); угля (коксика) на 95% , являющегося энергетическим топливом; силикатных хвостов (70% кремнезема) и гипсогидратного кека, пригодного для использования в стройиндустрии (при необходимости возможно извлечение цинка из силикатных хвостов гидрометаллургическим, а свинца – пирометаллургическим путем). Сущность технологии заключается в последовательном и селективном выделении из измельченного клинкера сначала меди (а также цинка), затем из отмытой воды твердого остатка золота (серебра). Медь выщелачивают серной кислотой при 60-80°C и цементируют железным скрапом [8].

Анализ существующих методов переработки клинкера показывает, что еще не существует технологии, которая комплексно извлекает ценные компоненты из состава клинкера, а значит проблема по переработке клинкера еще не решена.

Целью исследования является изучение возможности извлечения ценных компонентов из клинкера цинкового производства.

Согласно химическому и пробирному анализу в составе клинкера имеются нижеследующие редкие и благородные металлы (%): 0,00971 In, 5,86 Ba, 0,3798 Ti, 0,0138 V, 0,036 Mo, 0,013 W, 0,00102 Au. Для исследования извлечения

редких металлов из клинкера были проведены лабораторные исследования. Последовательность выполнения опытов приведена на рис.1.



**Рис. 1. Схема извлечения редких металлов из клинкера**

В данной технологии клинкер измельчается до крупности 1 мм и подвергается магнитному обогащению с целью извлечения железа в отдельный продукт. После обогащения получается два продукта магнитная фракция и хвосты. Магнитная фракция содержит более 60 % железа и можно ее использовать в промышленности. Результаты магнитной сепарации приведены в таблице №1.

Результаты показывают, что редкие металлы почти равномерно распределяются по обоим продуктам магнитного обогащения. Это исследование проведено с целью снижения влияния железа на процесс выщелачивания, для лабораторной работы клинкер массой 1 кг был подвержен к дроблению и далее ситовый и гранулометрический анализ. Была проведена

магнитная сепарация навески по 100 г с разными частотами от 0,5А до 2,5А общей массой 500 грамм.

**Таблица №1**

Результаты магнитной сепарации клинкера

Название	In	Ba	Ti	V	Mo	W	Au
Немагнитная фракция	0,00401	3,68	0,1898	0,0048	0,013	0,005	0,001
Магнитная фракция	0,0057	2,18	0,19	0,009	0,023	0,008	0,00002

Хвосты магнитной сепарации подвергались выщелачиванию в растворе 30 % HCl 200 мл концентрации при температуре 50-70<sup>0</sup> С. 165,2 H<sub>2</sub>O +34,8 HCl в результате выщелачивания были получены три продукта: легкая фракция, раствор и кек.

Были проведены опыты по выщелачиванию немагнитной фракции клинкера с целью перевода редких металлов в раствор. Опыты проводились при различных температурах. При температуре 50<sup>0</sup>С были получены следующие результаты. Химический анализ показал, что в составе кека (г/т): 0,00444 In, 0,00516 Ba, 0,04551 Ti, 0,00486 V, 0,00898 Mo, 0,0010 W. Также было получено легкая фракция (г/т): 0,00502 In , 0,00705 Ba, 0,08139 Ti, 0,00421 V, 0,01676 Mo, 0,00316 W . Из –за переход железа в раствор и образования осадков химический состав раствора выявить не удалось.

Были проведены опыты по выщелачиванию при температуре 70<sup>0</sup> С и были получены нижеследующие результаты. Химический анализ показал, что в составе кека (г/т): 0,00442 In, 0,00555 Ba, 0,03228 Ti, 0,00349 V, 0,00738 Mo, 0,00088 W. Также было получена легкая фракция (г/т): 0,00371 In , 0,00596 Ba, 0,06295 Ti, 0,00359 V, 0,01450 Mo, 0,00305 W. Из –за перехода железа в раствор и образования осадков химический состав раствора выявить не удалось.

Опыты показали, что в легкой фракции в основном содержатся углерод, который может быть коллектором металлов. Поэтому было решено провести опыты в другом составе клинкера.

Были проведены опыты с другим обезуглероженным клинкером, в составе которого редкие металлы составили (г/т): 0,0008 Li, 0,01 In, 0,0011 Ge.

Опыты были проведены при температуре 70<sup>0</sup> С<sup>0</sup> выщелачиванию подвергались и магнитная и немагнитная фракции. В результате

выщелачивания не наблюдалось образование легкой фракции. Химический анализ раствора показал, что в раствор перешел только индий в количестве 253 мг/л. Идий и германий в раствор не перешли.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что для извлечения редких металлов из состава клинкера выщелачивание соляной кислотой не дает положительных результатов. Применение серной кислоты неэффективно, вследствие образования кремниевой кислоты, которая мешает процессу извлечения металлов в раствор. Поэтому есть необходимость проводить исследования по извлечению редких металлов другим способом, таким как электрохлоринация.

### **REFERENCES**

1. Абдурахмонов, С., & Тошкодирова, Р. Э. (2020). Исследования по переработке клинкера-отхода цинкового производства. *Вестник науки и образования*, (10-1 (88)), 18-21.
2. Лакерник М.М., Пахомова Г.Н. *Металлургия цинка и кадмия*. М.Металлургия, 1969 г.
3. Букульбаева Н.С., Эдилканова М.Э., Кокаева Г.А. Обзор технологий переработки клинкера вельц печей // Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д.Серикбаева.
4. Тошкодирова, Р. Э., & Абдурахмонов, С. (2020). Переработка клинкера-техногенного отхода цинкового производства. *Universum: технические науки*, (11-1 (80)), 78-81.
5. Вестник ООО "Медногорский медно-серный комбинат" (RU)
6. Извлечение смеси свинца с оловом и отдельно меди с цинком из пылей от производства латуни - РЖ «Металлургия», 1972, реф.10Г380.
7. Смирнов К.М, Пирковский С.А. Безотходная переработка отвалов клинкера цинковых заводов на товарную продукцию с попутным извлечением золота и серебра. – ФГУП ВНИИХТ. Отчет, 2006 г.
8. Набойченко С.С. Балатбаев К.Н. Автоклавное сернокислотное выщелачивание цинковых концентратов.- *Цветные металлы*, 1985, №2, с.23-25.