



ИЗУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ КЛИНКЕРА ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Тошкодирова Р.Э. – PhD., Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического университета, Республика Узбекистан, г. Алмалык, E-mail: zumrad291014@mail.ru, **Кенжаева С.А.** – ассистент, Алмалыкский филиал Ташкентского государственного технического университета.

Аннотация. Клинкер-цинкового производства является довольно трудным объектом металлургической переработки в связи с относительно низкой концентрацией в нем цветных металлов и является трудно перерабатываемым рыхлым сырьем, которое содержит в себе благородные, цветные металлы железо и кокс. На сегодняшний день одним из основных проблемных задач ученых современности является найти комплексное решение по переработки клинкера.

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

STUDY AND RESEARCH OF ZINC CLINKER PROCESSING TECHNOLOGIES

Toshkodiroya R.E. – PhD., Almalyk branch of Tashkent State Technical University, Republic of Uzbekistan, Almalyk, E-mail: zumrad291014@mail.ru, **Kenzhaeva S.A.** – Assistant, Almalyk branch of Tashkent State Technical University.

Abstract. Clinker-zinc production is a rather difficult object of metallurgical processing due to the relatively low concentration of non-ferrous metals in it and is a hard-to-process loose raw material that contains noble, non-ferrous metals iron and coke. To date, one of the main problematic tasks of modern scientists is to find a comprehensive solution for processing clinker.

Key words: magnetic separation, magnetic fraction, hydrometallurgy leaching, solution, foam product, pyrometallurgy, rare metals, cake, clinker.

SINK KLINKERINI QAYTA ISHLASH TEKNOLOGIYALARINI O'RGANISH VA TADQIQ QILISH

Toshkodiroya R.E. - PhD., Toshkent davlat texnika universitetining Olmaliq filiali, O'zbekiston Respublikasi, Olmaliq shahri, e_mail: zumrad291014@mail.ru, **Kenjayeva S.A.** -Toshkent davlat texnika universitetining Olmaliq filiali assistenti.

Annotatsiya. Klinker - rux ishlab chiqarish tarkibida rangli metallarning nisbatan past konsentratsiyasi tufayli metallurgiyani qayta ishlashning ancha qiyin ob'ekti bo'lib, tarkibida temir va koks bo'lgan olijanob, rangli metallarni o'z ichiga olgan ishlov berish qiyin bo'lgan bo'sh xom ashyo hisoblanadi. Bugungi kunga qadar zamonaviy olimlarning asosiy muammoli vazifalaridan biri klinkerni qayta ishlash uchun keng qamrovli echimni topishdir.

Kalit so'zlar: magnit ajratish, magnit fraktsiya, gidrometallurgiya eritmasi, eritma, ko'pikli mahsulot, pирометаллургия, nodir metallar, kek, klinker.

С каждым годом потребность к использованию полезных ископаемых и производству цветных металлов растет, в связи с этим в металлургии образуется большое количество техногенных отходов, которое скапливается в хвостохранилищах ухудшая экологию и занимает полезную площадь земельного участка. Существует множество методов переработки клинкера цинкового производства, но до сих пор эффективная технология позволяющая полностью извлекать ценные металлы не развита. В настоящее время во всем мире проводятся научные исследования по



вовлечению многих техногенных отходов цветной и черной металлургии в промышленность. Одним из таких техногенных отходов является клинкер цинкового производства.

Клинкер по минералогическим и технологическим свойствам отнесен к металлическому промышленному типу минерального сырья с высоким содержанием благородных металлов, которое представляет собой химический упор для переработки материалов. Отвальный клинкер цинкового производства, складированный на открытой площадке, представляет потенциальную опасность для окружающей среды. Практическая значимость результатов исследований характеризуется тем, что техногенные отходы цинкового производства обеспечивают эффективное выделение ценных компонентов из клинкера.

Многие ученые внесли свой вклад по решению проблем переработки цинкового кека и клинкера.

На комбинате им. Д. Благоева (г. Пловдив) клинкер подвергают обогащению в тяжелой суспензии. Технологическая схема включает операции рассеивания на сите с размерами отверстий 16 мм, обогащение мелкой фракции (-16 мм) в тяжелой суспензии и магнитную сепарацию тяжелой фракции. Полученные при этом полупродукты перерабатывают частично на медеплавильных заводах. Легкую (коксовую) фракцию возвращают в шихту для вельцевания. Также на данном предприятии разработан способ совместной переработки продуктов цветной металлургии, в том числе клинкера и свинцовых шлаков. Способ обеспечивает одновременную переработку свинцовых шлака и клинкера в отношении (4÷1):1 с добавкой флюса, сульфидизатора и восстановителя в перегретой шлаковой ванне печи при температуре до 1350°C [1].

На Уральском горно-металлургическом заводе ОАО «Электроцинк» исследования проводились по гравитационному обогащению клинкера. Клинкер измельчался до 12 мм и обогащался магнитными и гравитационными методами. Основными минералами в составе клинкера были вторичные сульфиды меди, металлическое железо, а также кокс [2].

За рубежом магнитная сепарация клинкера цинкового производства осуществлена в США на заводе фирмы Нью-Джерси [3], на заводе «Ля-Оройя» в Перу, на заводе «Айдзу» в Японии [4]. На фабрике ТОО «Казцинктех» переработали клинкер магнитным и флотационным методом обогащения и применяли трёхстадийную магнитную сепарацию. Недостатком способа является то, что используется две основных, контрольных и перечистных операций, в результате которых получают хвосты, которые далее необходимо перерабатывать [5].

На заводе Г.Дмитрова (Елисейна) разработан способ объединённой переработки клинкера вместе с свинцовыми шлаками. По данному способу одновременно перерабатываются свинцовые шлаки и клинкер в соотношении (4:1). Дальнейшая переработка штейна может осуществляться различными комбинированными методами: сульфатизирующим обжигом с последующим выщелачиванием, сократительной плавкой, флотационно-гидрометаллургическим способом. При подшихтовке пирита обеспечивается получение отвальных шлаков с содержанием меди 0,14 - 0,24 % [6].

Ученые Болгарии исследовали переработку клинкера гидрометаллургическим методом, она состоит из 2-стадий, в первой стадии выщелачивали клинкер с раствором серной кислоты, на второй стадии выщелачивается в смеси кислот $H_2SO_4 + HNO_3$ при температуре 90° С в течение часа. В результате получается два продукта: раствор, содержащий медь и серебро, а также осадок, содержащий нерастворенные соединения. Осадок далее подвергают флотации для очистки от углерода. Электрическая энергия расходовалась в количестве 780-880 квт. на 1 тонну шихты [7].





В Алмалыкском ГМК проводились исследования по использованию клинкера как оборотного материала при конвертировании. Вследствие работ увеличилось в 2-2,5 раза переработка материала. Заметным стало снижение меди, золота и серебра в шлаках. Процесс не показал себя с худшей стороны, но работы были приостановлены из-за того, что процессе углеродосодержащая часть клинкера горела по газоходному тракту, а также были выявлены сложности при подаче и хранении из-за спекаемости клинкера) [8].

Современные приёмы гидрометаллургической технологии: автоклавное выщелачивание, окислительное каталитическое вскрытие и др. пока не вышли за рамки поисковых лабораторных исследований.

В практике гидрометаллургических цинковых заводов в зависимости от характера сырья используют самые разнообразные технологические схемы и способы выщелачивания.

В гидрометаллургической технологии безотходной переработки клинкера [9] 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 отмытого водой твердого остатка золота (серебра). Медь выщелачивают серной кислотой при 60-80 °С и цементируют железным скрапом.

Известен 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 [10].

ФГУП ВНИИХТ разработали и запатентовали технологию переработки клинкера гидрометаллургическим методом. Клинкер подвергали выщелачиванию и цементации с целью извлечения цинка и меди с использованием серной кислоты (60-80 °С) далее извлекали золото и серебро, из твердого остатка сорбционным цианированием и флотационным отделением угля (коксика) [11-12]. По результатам анализа поведения компонентов клинкера в хлоридных растворах можно сделать следующие выводы, что все составляющие клинкера ценные компоненты цинк, медь, свинец, железо, золото и серебро все взаимодействуют с хлором и его соединениями, с образованием воднорастворимых соединений [13].

На Беловском цинковом заводе проведены научно-исследовательские работы с целью доизвлечения золота из вельц клинкера, в процессе проводили электрохимическую хлоринацию в лабораторном агитационном дифрагменном электрохлоринаторе [14].

Значение изменения энергии Гиббса возможных реакций показывают, что цинк и его соединения, а также медь, свинец, железо, золото и серебро все взаимодействуют с хлором и его соединениями, с образованием воднорастворимых соединений [15].

В первую очередь хлор и его соединения взаимодействуют с железом, так как железо более электроотрицательно, чем медь, золото, серебро и другие металлы. С другой стороны, концентрация его значительно больше остальных. Значит, основная часть хлора расходуется для растворения железа. Золото и серебро более электроположительные элементы, чем остальные и концентрация их меньше, поэтому с хлором взаимодействуют в последнюю очередь, в связи с этим возможно останутся в кеке [16].



Предлагаемый способ переработки клинкера обеспечивает утилизацию отвалов лежалых клинкеров с извлечением меди и цинка в виде промпродуктов, пригодных для переработки в существующей схеме ОАО «Алмалыкской ГМК»; концентрирование при этом в твердом остатке практически всей массы железа, свинца, пустой породы и благородных металлов; селективное выделение железа из твердого остатка с максимальным концентрированием свинца и благородных металлов в конечном твердом остатке – концентрате драгметаллов.

Метод электровыщелачивания клинкера рассматривается как основа данных аналитических, химических, физико-химических, экспериментальных методов с применением современных, теоретических и практических методов исследований по комплексной переработке техногенного отхода цинкового производства клинкера. Проводились опыты с магнитными методами обогащения и дальнейшим выщелачиванием в растворе соляной кислоты с целью перевода в раствор ценных компонентов, содержащихся в нем. В ванну, изготовленную из винипласта, загрузили навеску клинкера массой 50 гр., залили 1,5 л раствора представляющего собой смесь растворов $\text{NaCl}:\text{HCl}=10:3$. Электролизер подключали к электрической сети через выпрямитель. Величина силы тока находилась в пределах от 3 до 8А. Продолжительность электролиза раствора от 30 мин до 2 ч. При проведении исследований изучалась зависимость извлечения ценных компонентов (Cu, Fe, Zn, Pb, Ag, Au) в раствор - электролит от продолжительности процесса электролиза. 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 перехода железа в раствор и образования осадков химический состав раствора выявить не удалось [17].

Из изучений вышеперечисленных исследований можно сделать вывод, что в пирометаллургической переработке клинкера цинкового производства клинкер шихтуется с концентратом и флюсами и загружается в плавительные агрегаты, с целью извлечения благородных металлов и меди в штейн что не дает возможности комплексной переработки клинкера. При переработке клинкера методом гидрометаллургии 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.

Список использованной литературы:

- [1]. Новый гидрометаллургический процесс выделения цинка из мелкодисперсной фракции материала, получаемого в электроплавильной установке – РЖ «Металлургия». Сводный том 15, 2002, №6, реф. 02-06-15Г127 (стр.13, Англия)
- [2]. Абдурахмонов С.А., Тошкodieва Р.Э. Электрохлоринация - один из методов металлургической переработки // "Современные проблемы и перспективы совершенствования рационального и безопасного недропользования" межд. научно-техн. конф. (Ташкент. 10-12 мая, 2018). С. 273-275.
- [3]. Abdurahmonov S., Toshkodieva R., Kholiqulov D. Thermodynamic analysis of reactions proceeding during electrical leading zinc production clinker // International Journal of Advanced Research in Science Engineering Technology. India. April, 2019 - Vol. 6 issue 4 Vol. Pp. 8617-8623.



- [4]. Феттерольф Л.Д. Электроплавка цинкового клинкера на зеркальный чугун на заводе фирмы Нью-Джерси Цинк. :Тр. 28 конф. по электроплавке. Нью-Йорк. с. 173-181.
- [5]. Патент на изобретение №2356960. Способ переработки отходов цинкового производства. – 15.11.2006 г.
- [6]. Результаты научно-исследовательских работ. Вельц-клинкер Беловского цинкового завода. tailsco.ru / velts - klinker_belovskogo_tsinkovogo_zavoda
- [7]. Bisserka Lucheva, Peter Iliev, K. Draganova, V. Stefanova. Recovery copper and silver from waelz clinker wasted from sinc production //Journal of Chemikal Tehnology and Metallurgy/ Sofiya. Bolgariya/ 49/1/2014/-pp/12-15
- [8]. Лакерник М.М., Пахомова Г.Н. Metallургия цинка. –М.: 1969. с.43
- [9]. Митов К.Л. и др. Способ переработки металлургического клинкера. Патент 60786, 1996 (Болгария).
- [10]. Результаты научно-исследовательских работ. Вельц-клинкер беловского цинкового завода. tailsco.ru/ velts-klinker –belovskogo –tsinkovogo –zavoda.
- [11]. Дудник А.Л., Шеров К.С., Холматов М.М., Ваккасов Г.А. Освоение переработки клинкера цинкового производства на АГМК //Горный вестник Узбекистана, Навои 2003. № (13) - с.60-62
- [12]. Кривонос Ю.С., Видуецкий М.Г., Габдулхаев Р.Л., Клячин В.В. Технология обогащения клинкера в ОАО «Электроцинк» // Горный журнал №12, 2007, С. 84-85.
- [13]. Санакулов К.С. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. -Ташкент.; Изд-во Фан АНРУз. 2009.- 404 с.
- [14]. Тирковский С.А., Смирнов К.М. Безотходная переработка отвалов клинкера цинковых заводов на товарную продукцию с попутным извлечением золота и серебра // Экология и промышленность России, сентябрь, 2004г.-с 4-6.
- [15]. Козлов П.А., Сапрыгин А.Ф. Комплексная переработка цинкосодержащих отходов различных отраслей промышленности. //Цветные металлы. 1990. № 12. с. 38-41.
- [16]. Максимов В.Н. Электрохлоринация как метод комплексного извлечения металлов. М. Metallургиздат, 1995, 200 с.
- [17]. Кенжаева С.А –“Исследование по извлечению ценных компонентов из клинкера цинкового производства ” In volume 2, Issue 5 of “Oriental Renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences” scientific journal in 19.2022 May.