



KLINKERNI QAYTA ISHLASHNING PIROMETALLURGIK USULLARI TAHLILI

Toshqodirova R.E.^{1[0000-0002-8295-3483]}, O'razaliyev Sh.^{2[0009-0004-5281-6316]}

¹Toshkent davlar texnika universiteti Olmaliq filiali, t.f.b.f.d. (PhD), dotsent, zumrad291014@mail.ru,

²Toshkent davlar texnika universiteti Olmaliq filiali talabasi, shunqororazaliyev11@gmail.com

Annotatsiya. Klinker – rux ishlab chiqarish chiqindisi bo'lib, uning tarkibida ko'plab qimmatli elementlar mavjud, ammo ularni samarali ajratib texnologiyasi hozirgi kunda mavjud emas. Maqolada hozirgi kunda dunyoda qo'llab kelinayotgan pirometallurgik usullar keltirilgan bo'lib, usullarning o'ziga hos jihatlari, afzalliklari va kamchiliklari tahlil shaklida keltirilgan.

Kalit so'zlar: klinker, rux, pirometallurgiya, shaxtali pech, shlak, koks. energiya, qimmatbaho komponentlar, yallig' eritish pechi, kislorod mash'ala pechi.

Abstract. Clinker is a waste product from zinc production, which contains many valuable elements, but the technology for their effective separation is currently lacking. The article presents the currently used pyrometallurgical methods in the world, presenting specific aspects, advantages and disadvantages of the methods in the form of an analysis.

Key words: clinker, zinc, pyrometallurgy, shaft furnace, slag, coke. energy, valuable components, reverberatory furnace, oxygen flare furnace.

Аннотация. Клинкер – это отход цинкового производства, который содержит много ценных элементов, но технология их эффективного разделения в настоящее время отсутствует. В статье представлены используемые в настоящее время пирометаллургические методы в мире, в виде анализа представлены конкретные аспекты, преимущества и недостатки методов.

Ключевые слова: клинкер, цинк, пиromеталлургия, шахтная печь, шлак, кокс. энергия, ценные компоненты, отражательная печь, кислородно факельная печь.

Kirish

Bugungi kunda dunyoda rux ishlab chiqarish natijasida hosil bo'lган texnologik chiqindilardan klinkerni qayta ishlashning samarali usullari bo'yicha ilmiy tadqiqotlar olib borilmoxda. Klinkerni an'anaviy qayta ishlash texnologiyalari zamonaviy talablarga javob bermaydi va yetarli iqtisodiy samaradorlikka ega emas. So'nggi yillarda zamonaviy boyitish usullari va gidrometallurgiya texnologiyalari yordamida klinkerni qayta ishlash masalasini hal qilishga urinishlar qilinmoqda. Biroq, ushbu tadqiqotlar hali laboratoriya tadqiqotlaridan tashqariga chiqmaganligi sababli, ushbu muammoni hal qilish uchun yangi texnologiyalarni ishlab chiqish va mavjudlarini takomillashtirish zarur hisoblanadi.

Tadqiqot obyekti va asosiy qismi

Respublikada Olmaliq kon-metallurgiya kombinatining rux zavodi ishlaganidan beri ulkan ikkilamchi texnogen koni paydo bo'ldi. Unda oltin, kumush, mis, rux, qo'rg'oshin va koksnii o'z ichiga olgan 500 ming tonnaga yaqin klinker to'plangan. Yillik o'sish 25-30 ming tonnani tashkil qiladi. Klinkerning to'planishi og'ir metallar ionlari (mis, rux, kadmiy, qo'rg'oshin, marginush) va boshqa zararli moddalarning tuproq va gidrosferaga kirib borishi tufayli atrof muhitga katta zarar yetkazadi.

Bolgariyada uzoq vaqt bolgar olimlari tomonidan ishlab chiqilgan klinkerni qayta ishlashning texnologik jarayoni qo'llanilgan bo'lib, unda magnitli boyitishdan chiqqan magnitli fraksiyani elektr yoki shaxtali pechda keyingi eritishdan iborat bo'lган. Mazkur texnologik jarayon 1:4 - 1:6 nisbatda sinovdan o'tkazildi. Natijada 5 - 6% Cu va 600 g/t Ag



tarkibli shteyn hamda rux va qo'rg'oshinli uchirmalar olishgan. Elektr energiyasi 1 tonna shixtaga 790-880 kVt miqdorida sarflangan[1].

1990 yilgacha bo'laklanmagan klinkerni qayta ishlashning asosiy usuli mis tarkibili xom ashyo bilan birga shaxtali pechda eritish bo'lgan bo'lib, Karabash mis eritish (yiliga 180 ming tonnagacha), Mednogorsk mis-oltingugurt (yiliga 110 ming tonnagacha) va Ust-Kamenogorsk qo'rg'oshin-rux (yiliga 90 ming tonnagacha) kombinatlarida amalga oshirilgan [2].

Biroq, ushbu zavodlarda joriy qilingan klinkerni eritish texnologiyasi zamonaviy ekologik talablarga javob bermadi va uni qayta ishlash samaradorligi va hajmini pasaytirdi. Buning asosiy sabablari quyidagilar edi:

- klinkerni bo'laklash bo'limlarining yo'qligi katta miqdorda chang chiqishi, pechning texnologik tartibining buzilishi va ishlab chiqarishning pasayishiga olib keldi;

- katta miqdordagi samarasiz sulfatizatorlar qo'llanilganda klinkerda metallashgan temir qismini oksidlash va shlakka o'tkazishning qiyinligi [6].

Klinker mis bo'yicha nisbatan kambag'al sulfidli xom ashyo bo'lib, unga koks kiritilgan, shuningdek metallik temir ham bor. Eritishda asosiy masala bu temirni etarlicha chuqr oksidlash va shteynning metallik temir bilan to'ynishi va shaxtali pechning ichki va tashqi gornlarida metallashgan nastil (qotma) hosil bo'lishini oldini olish maqsadida shlaklashdir [2].

Temirni oksidlash jarayoniga raqobatchi uglerod oksidlashdir. SHixtani tashkil etuvchilarning oksidlanishi ketma-ketligini quyidagicha ifodalash mumkin: koks - erigan uglerod - metallik temir - sulfidlar. Shteyndan temirni likvatsiya bo'lish imkonining xavfliligi temirni qisman sulfidlash yoki ekologik nuqtai nazardan yana ham xavfsiz bo'lgan shixtaga shteyn, chang va h. ko'rinishidagi sulfidlarni qo'shish bilan kamayadi. Eriganda ular metallik temirni eritadi va uning asosiy qismi kvars ishtirokida furmalarda oksidlanadi:



Metallashgan shteynning kislorod bilan o'zaro ta'siri uning metallik tashkil etuvchisining oksidlanishi bilan boshlanib, jarayon oltingugurt dioksidi ajralmasdan kechadi. Ushbu jarayon kislorodning diffuziyasi bilan murakkablashganligi sababli uni jadallashtirish uchun boyitilgan purkashni qo'llash maqsadga muvofiqdir. Shixtadagi sulfidli va metallik tashkil qiluvchilarning nisbati ularning to'liq erishini etarlicha tezlik bilan ta'minlaydigan darajada bo'lishi kerak, pechga yuklanayotgan kislorod va kvarsli flyusning miqdori faqat shteynning metallik tashkil qiluvchisini oksidlash sharti bilan chegaralanadi [2].

Yuqorida bayon qilingan texnologiya Mednogorsk mis-oltingugurtli va Karabash mis eritish kombinatlarida joriy qilinganida asos bilan olingan. Texnologiyalar quyidagilarni berdi:

- klinkerni shaxtali pechda eritish tartibini bardororlashtirish, avariylar sonini keskin kamaytirish, klinkerni qayta ishlashni 35% ga oshirish;

- sulfidli xom ashyon shaxtali pechda eritishda oqava gazlarda oltingugurt ikki oksidi konsentratsiyasini 6-9% gacha oshirish va oltingugurtni kislotaga ajratib olishni sezilarli oshirish uchun sharoit yaratish;

- kombinat sanoat maydonida va uning atrofida ekologik vaziyatni keskin yaxshilash [6].

Uglerodni yondirish imkonini berib, barbotaj qilinayotgan vanna sharoitida metallashgan fazani oksidlashni ta'minlanganligi sababli Vanyukov pechi klinkerni qayta ishlashda samarali agregatdir. Shteynni keyingi qayta ishlash turli kombinirlashgan usullar bilan amalga oshirilishi mumkin: sulfatlovchi kuydirish va keyingi tanlab eitish, qisqartiruvchi eritish, flotatsiya-gidrometallurgik usul. Shixtaga pirit qo'shilganda mis tarkibi 0,14-0,24% bo'lgan tashlama shlak olish ta'minlanadi (1-jadval) [2].



Klinkerni qayta ishlashning asosiy texnologik ko'rsatkichlari

Ko'rsatkichlar	Shixtada pirit miqdori, %			
	5	10	15	20
Oqava gazlarda SO ₂ miqdori, %	1,8-7,8	5,8-11,2	10-15	13,8-18,5
Mis miqdori, %:				
shteynda	13	13	13	13
shlakda	0,24	0,24	0,20	0,17
Misni shteynga ajratib olish, %	92,3	93,0	93,0	93,7

G. Dimitrov (Eliseyna) zavodida klinkerni qo'rg'oshin shlaklari bilan qo'shilib birgalikda qayta ishlash usulini ishlab chiqilgan. Ushbu usulda qo'rg'oshin shlaklari va klinker bir vaqtining o'zida (4÷1):1 nisbatda qayta ishlanadi. Usulning yarim sanoat sinovlari mazkur usulning "shaxtali pech – elektrtindirgich – fyuminglash pechi" pirometallurgik kompleksining uzlusiz ishlash sharoiti bilan qo'llash imkoniyati borligini tasdiqladi. Mis va oltin bo'yicha kambag'al chiqindi klinkerni yanada samarali qayta ishlash uchun xlorlab uchirishga asoslangan va xlorlanib uchgan uchirmalarni qayingi gidrometallurgik qayta ishlash texnologiyasi taklif qilindi. Texnologiya quyidagi bo'limlarni o'z ichiga oladi:

- klinkerni xlorlab uchiruvchi kuydirish - 3 mm yiriklikkacha yanchilgan klinker xlorlovchi sifatida kalsiy xloridining suvli eritmasini qo'llab kuydiriladi. Gaz fazasining talab qilinadigan tarkibini koksikni berilgan havo ortiqchalik koeffitsienti bilan yondirish orqali;

- rangli va nodir metallar xloridlarini "namlab" ushlash tuzli-nordon sug'oruvchi eritmalarni qo'llab amalga oshiriladi;

- nam tutish tizimining eritmalarini gidrometallurgik qayta ishlash ularni kalsiy oksidi bilan neytrallash, kaltsiy xloridi bilan regeneratsiya qilish, rangli va nodir metallarning gidrlat keki olish ko'zda tutilgan. Gidratli kek ishlab bo'lingan elektrolitda qo'rg'oshin sulfati kekini hosil bo'lishi bilan erilib, unda oltin va kumush yig'ilib, mis va rux sulfati eritmalarini to'planadi. Bu ikki mahsulot qo'rg'oshin va rux ishlab chiqarishga zavodda qayta ishlashga kelib tushadi [2].

Polimetallik xomashyoni xlorid uchirma bilan qayta ishlash usuli mavjud bo'lib, u quyidagi tarkibli klinker tajiba sharoitida olib borilgan (%): 2,67Cu, 1,87Zn, 1,14Pb, 39Fe, 9,3 g/t Au, 368 g/t Ag, 5,2S, 3,25CaO, 19,4SiO₂, 11,2C. 20 gramm klinker 6 gramm natriy xlorid va 2 gramm ohaktosh bilan aralashtirilgan. Undan keyin silitli quvurli pechga o'rnatilgan kvarsli trubkaga shixta yuklandi va minutiga 20°S dan 1100 ° S haroratgacha sekin aralashtirib qizdirildi. Haroratga etgandan keyin shixta shu haroratda yana 100 minut qoldirildi. Gaz va uchirmalar suv oqimi nasosi yordamida chiqarib yuborilgan. Quvurga kelib tushgan havoning tezligi 1,5 l / min bo'lган. Uchirmalarga metallarni ajratib olish quyidagi ko'rsatkichlarni tashkil qildi (%): 90-95Cu; 85-90Zn; 97 – 98Pb; 96 – 98Au; 96 – 99Ag, 75 – 89In [3].

Klinkerni xlorlab uchirib kuydirish texnologiyasi, eng kam o'rganilgan bosqich bo'lib, yarimsanoat sharoitida 4-7 t/sutka ishlab chiqarish quvvatiga ega bo'lgan qurilmada tekshirildi. Sinov davomida quyidagi tarkibli klinkerdan, (%): 1,0-1,6 Zn, 0,7-1,0 Cu, 0,3-0,8 Pb, 25-28 Fe, 11-15 C, 0,3-0,6 g/t Au, 10-220 g/t Ag quyidagi tarkibli kuyindi olindi, (%): ~ 0,2 Cu; ~ 0,3 Zn; ~ 0,1 Pb; 0,3 g/t Au; 10-15 g/t Ag. Asosiy texnologiyada hisoblangan yon bo'limlarning ish ko'rsatkichlari bo'yicha metallga ajratib olish quyidagicha bo'ladi (%): 67 Cu; 76,5Zn; 69,5 Pb; 76,7 Ag; 67,9 Au [5-8].

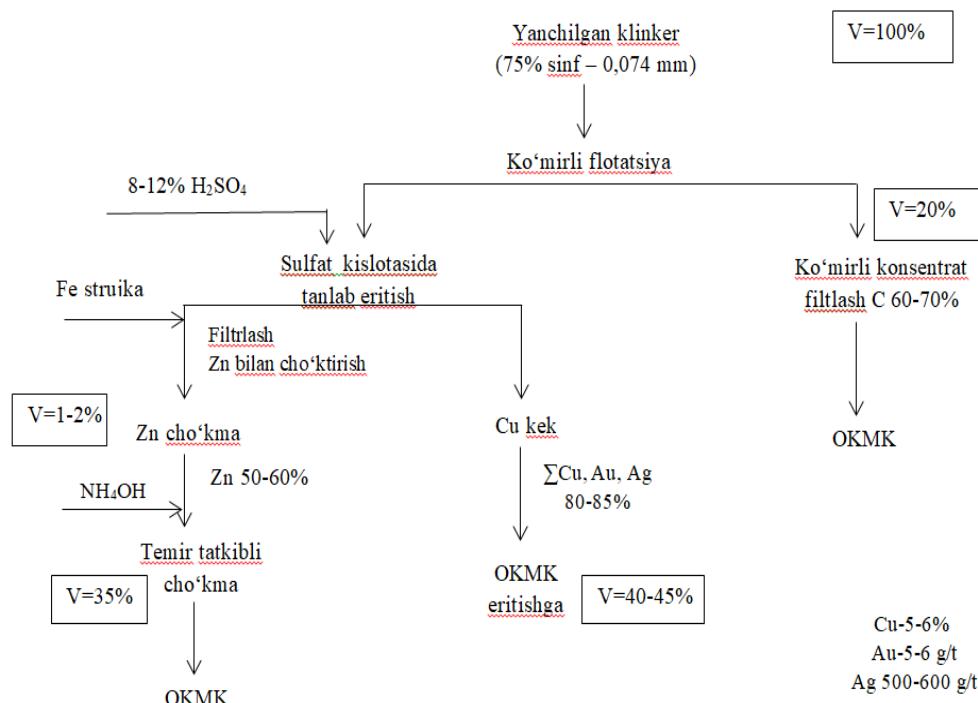
Klinkerni konverterlashda aylanma material sifatida qo'llash bo'yicha tadqiqotlar o'tkazilgan. Olmaliq KMKda ishlar olib borilgan bo'lib, ishning natijasida materiallarni qayta ishlash 2 - 2,5 baravarga oshgan. SHlakda mis, oltin va kumush miqdorining pasayishi qayd etildi. Jarayon futerovkaning chidamlilikiga va gazlar tarkibidagi SO₂ miqdoriga ta'sir qilmagan [2].

Piroseleksiyada olib borilgan sinovlar birmuncha shubhalarni keltirib chiqarmoqda. Bir qator yaxshi natijalarga erishilgan bo'lsa-da, ish to'xtatildi. Asosiy sabablar quyidagilar edi:

- klinkerning uglerod tarkibli qismi gaz yurish yo'lagida yonadi;
- klinkerni yuklashda va saqlashda klinkerning qizib birikishi hisobiga qiyinchiliklar aniqlandi [2].

Klinkerni yallig' eritish pechi va kislorodli mash'alali eritish pechida qayta ishlash bo'yicha tadqiqotlar o'tkazildi. Tabiiyki, pirometallurgiyaga xos bo'lgan kamchiliklar mavjud edi, ular yuqori energiya sarfi, ya'ni klinkerni $1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ haroratda eritish uchun energiya sarflashning kerakligi hamda atrof-muhitning chang gazli chiqindilar va shlak chiqindixonalari bilan ifloslanishidir [3].

Olmaliq kon-metallurgiya kombinatida 1994 yilda klinkerni KMEP shixtasi tarkibida qayta ishlash texnologiyasi patentlashtirildi va tadbiq qilindi. Ushbu texnologik sxema bo'yicha klinker kvarsli flyusni -16 mm gacha yanchish bo'limidagi tegirmonlardan birida maydalaniib, konsentrat bilan aralashtirilgan va ikki bosqichli quritishdan so'ng KMEP pechiga kelib tushadi. Ammo klinkerning yuqori issiqlik ajratish xususiyati yallig' eritish pechi va KMEP larida kvarsli flyusni qayta ishlashda ortiqcha issiqliknini cheklab ishlatish shixtada klinker ulushini 10% dan oshirishga imkon bermaydi. Pechning va eritmaning qizib ketishi, KMEP eritmasida magnetitning tiklanishi futerovka va garnissajning faol buzilishiga, issiqlik oqimlari hisobiga kessonlarning ishdan chiqib, suv bilan sovutish tizimida hisoblangan me'yorning ortib ketishiga olib keladi. Bu sharoitlarda bug'latishli sovutish kessonlarigina barqaror ishlatish mumkin, ammo KMEP dagi ularning soni hozirgi vaqtida etarli emas. Shunday qilib, KMEP pechida klinkerni qayta ishlashning kerakli hajmi bilan taqqoslaganda imkoniyati nihoyatda cheklangan [2].



1-rasm. Olmaliq kon-metallurgiya kombinati misli klinkerini qayta ishlashning texnologik sxemasi

Ma'lumotlarga ko'ra, yaxshi natijalarga erishilgan. Ammo shunga qaramay bir nechta kamchiliklar mavjud, aynan ishlab chiqilgan sxemada qayta ishlanayotgan asosiy metallar mis, oltin, kumush, temir va uglerod tajriba tahlillariga (2-jadval) ko'ra esa klinker tarkibida boshqa metallar ham mavjud bo'lib, ularni ajratib olish kerak. Masalan, platina va palladiy, kamyob metallar volfram, galliy, germaniy, vismut va b. Shu paytgacha ushbu elementlarni olish uchun ilmiy tadqiqotlar olib borilmagan, ammo ularning tarkibi juda ko'p.



Misli klinkerni tahlili natijalari

Namuna raqami	Tarkibi, g/t		Namuna raqami	Namuna raqami	
	Au	Ag		Au	Ag
I-K	2,5	308,5	IV-K(1)	4,0	243,5
II-K	2,2	207,5	IV-K(2)	4,1	284,2
III-K	4,0	313,8	V-K	4,0	279,2

Klinkerni to'g'ridan to'g'ra flotasiyalash bo'yicha sinovlar olib borildi, ammo reagentlaring sarfi yuqori bo'limganligi va boshqa qiyinchiliklar sababli bu yo'nalish istiqbolsiz deb tan olindi [3-4].

Bugungi kungacha o'tkazilga ishlanmalar texnik-iqtisodiy ko'rsatkichlari tahlili yaqqol bir nechta asosiy kamchiliklarni ko'rsatmoqda:

- chiqindi gazlarining marginush birikmalari bilan ifloslanishi oltingugurt ikki oksidining past tarkibi bilan birgalikda gazlari zararsizlantirish va utilash muammosini amalga deyarli ham etilmaydigan qiladi;
- qo'lashning cheklanganligi (kislород bilan boyitilgan purkashda keklarni velslashda dastlabki mexanik boyitishda kombinirlashgan sxemasidan olingen klinkerni umumiy miqdoriga nisbatan kichik qisminigina qayta ilash nazarda tutilgan);
- klinker qimmatli komponentlari birinchi navbatda nodir metallar va misning ko'p sonli bo'lish operatsiyalari va sanoat mahsulotlari orasida tarqalib ketishi va buning natijasida yo'qotish va tayyor mahsulotga ajratib olishnig kamayishining muqarrarligi;
- tarkibida nodir metallar borligi sababli koksikning tovar mahsulot ya'ni energetik yoqilg'i sifatida ishlatishning imkon yo'qligi. Bularning barchasi pirometallurgiya usullari asosida qimmatli komponentlarni ajratib olib klinker uyumlarini utilashning samarali texnologiyasini yaratishning imkoniyati yo'qligini ko'rsatadi [3, 5].

Klinker o'z tarkibidagi qimmatbaho qismlar miqdoriga nisbatan, juda kambag'al xom ashyo bo'lib, u energiyani tejaydigan avtogen eritish va samarali mexanik boyitish uchun yaroqsizligi sababli pirometallurgiyada foydalanish chegaralaridan tashqariga chiqadi. Hozirgi vaqtda rux ishlab chiqarish texnogen chiqindisi klinkerni qayta ishlash bo'yicha yagona fikr hali shakllanmagan. Pirometallurgik jarayonlari mukammal emas va kompleks qayta ishlash muammosini hal qilmaydi, texnologiyani va asosiy eritish agregatlarining ishini murakkablashtiradi [3,7].

Ilmiy-texnik va patent ma'lumotlarini o'rganish natijasida ilgari ishlab chiqilgan klinker usullarining quyidagi kamchiliklar aniqlandi. pirometallurgiya usullari asosida klinkerni qayta ishlash usullari pirometallurgiyaga xos bo'lgan barcha kamchiliklarga ega. Avvalo, shuni ta'kidlash kerakki, yuqori energiya sarfi, ya'ni klinkerning butun massasini 1000-1200°C haroratda eritishi uchun energiya sarfiga ehtiyoj va atrof-muhitning chang va gaz chiqindilari va shlak chiqindilari bilan muqarrar ifloslanishi;

- tarkibida sulfidli xom ashyyoga klinkerni avtogen eritish yordamida shixtalash ham muvaffaqiyatsiz tugadi, chunki bu qimmatbaho tarkibiy qismlarni samarali qayta tiklashga imkon bermaydi va tarkibida oltingugurt miqdori kam bo'lgan chiqindi gazlarning katta miqdori hosil bo'ladi (0,1-5%), tejamkor utilizatsiya qilish uchun yaroqsiz va gazni tozalash va changni yig'ish uchun asossiz yuqori harajatlarni talab qiladi. Bundan tashqari, bu holatlarda qimmtaho metallar tayyor mahsulot sifatida ajratib olinmagan, balki faqat keyinchalik qayta ishlashga o'tkazilgan sanoat mahsulotlari shaklida olingen;

- koks, klinkerning tarkibiga kiradi – bu metall ionlarining sorbentidir, bu qimmatbaho metallarning ajratib olishga va umuman klinkerni qayta ishlashiga to'sqinlik qiladi. Shuning uchun metall ionlarini uglerod bilan sorbsiyasi jarayonini oldini oladigan texnologiyani ishlab chiqish zarur.



Xulosa

Yuqoridagi tahlilardan ko'rinib turibdiki, rux ishlab chiqarishda hosil bol'gan klinkerni qayta ishlashda eng katta muammo bu klinkerning o'zi pirometallurgik jarayon chiqindisi ekanligi va uni yana pirometallurgik usulda qayta sihlab qimmatli elementlarni to'liq ajratib olishning imkoniy yo'q. Shu sabali klinkerni qayta ishlashda yagona va to'g'ri yechim sifatida samarali boyitish usullari va gidrometallurgik jarayonlarning jamlangan kompleks texnologiyasini yaratishdir.

Foydalilanilgan adabiyotlar ro'yxati:

- [1]. Паньшин А.М. Комплексная переработка клинкера ОАО “Электроцинк” // Материалы симпозиума “Недели горняка-2008” – МГТУ 2009. – С. 298-302.
- [2]. Кляйн С.Э., Козлов П.А., Набойченко С.С. Извлечение цинка из рудного сырья. - Екатеринбург. УГГУ-УПИ 2009. 492 с.
- [3]. Санакулов К.С. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. – Ташкент.: Изд-во Фан АНРУз. 2009. - 404 с.
- [4]. 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.
- [5]. Toshqodirova R.E. Rux ishlab chiqarish texnogen chiqindisi - klinkerni qayta ishlash /International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences ISSN: 2181-144X., DOI: 10.24412/2181-144X-2020-2-46-51. – Navoi, 2020. - Vol 2(2). - pp. 46-51
- [6]. Тошкодирова Р.Э., Кенжаева С.А. Изучение и исследование технологий переработки клинкера цинкового производства / Journal of Advances in Engineering Technology – Navoi, 2023 - №2. - 87-91 б.
- [7]. Абдурахмонов С., Тошкодирова Р.Э. Статистическая обработка показателей электровыщелачивания металлов из клинкера / «Universum: технические науки» - Россия, 2022. - №11 (104). - с.44-48
- [8]. Абдурахмонов С.А., Тошкодирова Р.Э., Бердяев Б.Т. Исследования по электромагнитному обогащению клинкера / «Universum: технические науки» - Россия, 2021. - №4(85). - с.66-71