

УДК 622.765 : 002.68

Реутов Дмитрий Сергеевич

аспирант,
Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
e-mail: Peport@mail.ru

Котельникова Алла Леонидовна

кандидат геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник,
Институт Геологии и Геохимии УрО РАН,
620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7
e-mail: kotelnikova@prm.uran.ru

Халезов Борис Дмитриевич

доктор технических наук,
главный научный сотрудник,
Институт металлургии УрО РАН
e-mail: bd-chalezov@yandex.ru

Кориневская Галина Геннадьевна

младший научный сотрудник,
Институт Минералогии УрО РАН,
456301, г. Миасс, Челябинская обл.,
Ильменский заповедник
e-mail: galkor@yandex.ru

**ПОИСК ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ЦИНКА, МЕДИ И УТИЛИЗАЦИИ ПЕСКОВ
ИЗ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПОСЛЕ ФЛОТАЦИИ МЕДЕПЛАВИЛЬ-
НЫХ ШЛАКОВ****Аннотация:*

Отобраны пробы отходов вторичной переработки отвальных медеплавильных шлаков. Изучен химический, фазовый и минералогический составы шлака. По данным рентгено-фазового анализа (РФА) практически вся медь сосредоточена в ферритах, а цинк в ферритах, силикатах, цинките и сфалерите. Сделана попытка разделить шлак на магнитную и немагнитную фракции методом мокрой магнитной сепарации. Проведен синтез и исследование железосодержащих стекол, близких по составу железистой стеклообразной фазе медеплавильных шлаков. Были проведены исследования по выщелачиванию ферритов меди и цинка из шлака СУМЗа агитационным выщелачиванием серной, азотной и соляной кислотами. Наибольшее извлечение меди и цинка наблюдается в сравнительно слабых растворах серной кислоты.

Ключевые слова: медь, цинк, утилизация, отходы флотации, выщелачивание, мокрая магнитная сепарация, серная кислота

Reutov Dmitry S.

post-graduate student,
the Institute of Metallurgy, UB RAS
620016, Yekaterinburg, Amundsen str., 101
e-mail: Peport@mail.ru

Kotelnikova Alla L.

senior researcher,
candidate of geological and mineralogical sciences
The Institute of Geology
and Geochemistry, UB RAS
620075, Yekaterinburg, Pochtovy lane, 7
e-mail: kotelnikova@prm.uran.ru

Halezov Boris D.

Dr. of technical sciences, chief researcher
The Institute of Metallurgy, UB RAS
e-mail: bd-chalezov@yandex.ru

Korinevskaya Galina G.

junior researcher
The Institute of Mineralogy, UB RAS
456301, Chelyabinsk Region, Miass,
Ilmsky national park
e-mail: galkor@yandex.ru

**QUEST FOR THE TECHNOLOGY OF EX-
TRACTING ZINC, COPPER AND SAND UTI-
LIZATION FROM SOLID WASTES OB-
TAINED AFTER COPPER SMELTING
SLAGS FLOTATION***Abstract:*

Wastes' samples of recycling smelting dump slag are taken. The chemical, mineralogical and phase composition of the slag is studied. According to X-ray phase analysis (XRPA) almost all of the copper is concentrated in ferrites and zinc in ferrites, silicates, zincite and sphalerite.

An attempt was made to divide the slag into magnetic and non-magnetic fractions by wet magnetic separation.

The synthesis and research of iron glass, similar in composition to ferrous glassy phase of smelting slag is performed.

Studies have been conducted on copper and zinc ferrites leaching from the SUMZ slag by agitation leaching with sulfuric, nitric and hydrochloric acids. Most copper and zinc extraction is observed in comparatively weak solutions of sulfuric acid.

Keywords: copper, zinc, utilization, flotation wastes, leaching, wet magnetic separation, sulfuric acid

* Исследования выполнены в рамках проекта № 12-П-35-2020 Программы № 27 фундаментальных исследований Президиума РАН

Отходы вторичной переработки отвальных медеплавильных шлаков «технические пески», полученные при флотации старогодних отвалов, представляют собой дополнительный источник сырья для получения различных продуктов. Кроме того, эти тонкоизмельченные отходы оказывают негативное влияние на окружающую среду за счет эмиссии тяжелых цветных металлов. Пески отнесены к IV классу опасности в соответствии с ТУ. Использование их для рекультивации нарушенных земель возможно только после извлечения тяжелых металлов. Разработка способов гидрометаллургического извлечения цветных металлов из этого сырья и утилизации получаемых твердых отходов путем введения их в биогеоценозы в качестве микроэлементной добавки позволит не только извлечь полезные компоненты, но и решить экологические проблемы.

Гранулометрический состав «песков» следующий: (0,21 – 0,10) мм – 1,1 – 4,1 %; (0,1 – 0,05) мм – 21 – 30 %; <0,05 мм – 69 – 75 %. В табл. 1 приведены данные химического анализа состава шлака (песков) СУМЗа, на котором имеется более 10 млн т этого сырья.

Таблица 1

Данные химического анализа шлака, масс. %

Элемент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Cu	Zn	Pb
%	31,90	4,94	7,70	40,50	0,09	4,16	1,22	0,09	0,51	3,94	0,18

По данным РФА практически вся медь сосредоточена в ферритах. Цинк распределен в ферритах, силикатах, цинките, сфалерите. Результаты минералогического анализа продуктов мокрой магнитной сепарации «технических песков» Средне-Уральского металлургического завода (СУМЗ) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Распределение минералов по фракциям, масс. %

Минерал	Магнитная фракция	Слабомагнитная фракция	Немагнитная фракция
Фаялит Fe ₂ SiO ₄	79,81	13,09	7,09
Магнетит Fe ₃ O ₄ + ферриты цинка и меди Cu _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	96,13	3,27	0,61
Форстерит (MgMn)SiO ₄	84,17	9,87	5,94
Диопсид CaZn(Si ₂ O ₆)	83,63	10,57	5,82
Цинкит ZnO	77,69	8,56	13,50
Сфалерит ZnS	84,04	11,56	4,29

Основной минеральной фазой всех фракций является фаялит. Распределение форстерита (MgMn)SiO₄, диопсида CaZn(Si₂O₆), сфалерита ZnS и цинкита ZnO по фракциям может свидетельствовать о том, что после дробления шлака сохраняются тонкие агрегаты фаялита, форстерита и стекла, включающие цинк и медьсодержащие минералы.

Расчеты с учетом весового выхода фракций магнитной сепарации свидетельствуют о том, что цинк и медь в основном сконцентрированы в магнитной фракции (табл. 3).

Таблица 3

Распределение химических элементов по фракциям с учетом весового выхода, масс. %

Фракция	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cu	Zn	Pb	As	Fe _{общ}
Магнитная	81,78	81,60	80,49	81,59	77,84	80,43	78,10	80,26	83,89	82,08	82,58	84,30	84,61
Слабомагнитная	11,58	11,14	11,38	12,06	12,85	12,05	12,89	11,92	8,63	12,12	11,41	10,82	10,15
Немагнитная	6,65	7,26	8,12	6,36	9,31	7,53	9,01	7,82	7,48	5,80	6,01	4,89	5,24

В магнитной фракции сконцентрированы магнетит и ферриты цветных металлов (около 97 %), медь и цинк – в немагнитной фракции, вероятно, за счет куприта и цинкита. В связи со значительным выходом магнитной фракции сепарацию следует усовершенствовать с целью уменьшения весового выхода магнитной фракции.

Минералогическим анализом медеплавильных шлаков определено, что в состав отвалных шлаков входит до 34 % железистой стекловатой фазы, а гранулированных – до 90 %. Образование стекловатой фазы происходит при охлаждении шлака. Основная масса минералов находится в виде включений в стекле. Железистая стекловатая фаза метастабильна и с течением времени кристаллизуется чаще в оливин (фаялит) или магнетит в зависимости от химического состава шлака.

Состав стекла по зондовым анализам нескольких проб стекол шлака СУМЗа таков: кремнезем 30 – 50 %, глинозем 7 – 20 %, щелочи до 10 %, цинк 1,5 – 10 %, медь до 1 %, оксиды железа до 30 % (табл. 4).

Таблица 4

Зондовые анализы для стеклообразной фазы шлака СУМЗа (ИГГ УрО РАН)

Формула	Состав, масс. %			
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
Na ₂ O	3,58	2,13	1,85	2,33
MgO	—	0,21	0,06	0,15
Al ₂ O ₃	7,49	7,56	8,53	9,22
SiO ₂	38,22	40,74	41,80	43,36
P ₂ O ₅	0,14	0,25	0,21	0,20
SO ₃	4,52	1,54	2,66	2,56
K ₂ O	1,54	1,52	1,09	1,47
CaO	4,02	5,31	13,88	13,45
MnO	0	—	0,05	0,04
FeO	30,02	34,93	25,56	22,42
CuO	0,1	0,09	0,12	0,66
ZnO	9,51	5,25	3,49	3,78
As ₂ O ₃	1,30	0,50	0,70	0,28
Sb ₂ O ₃	н.о.	н.о.	н.о.	0,08
Сумма	99,57	100,06	100,00	100,00

Проведен синтез модельных железосодержащих стекол, близких по составу железистой стеклообразной фазе медеплавильных шлаков СУМЗа состава Na₂O (CaO, K₂O) – Al₂O₃ – SiO₂ – Fe₂O₃ – (ZnO – CuO) с целью экспериментального изучения структурных

и физико-химических свойств стеклообразной фазы медеплавильных шлаков. Синтез проводился из реактивов Na_2CO_3 , CaO , K_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , CuO квалификации “хч”. Исходные реактивы предварительно высушивались в сушильной печи при 110°C в течение двух часов. Приготовленную исходную шихту тщательно перемешивали в ступке с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, затем высушивали при температуре 110°C . Прокаленную смесь помещали в платиновый тигель и плавил в высокотемпературной печи при температуре 1580°C до полной гомогенизации.

Исследования по изучению структурных особенностей стекол данных систем проведены различными методами. Спектроскопические исследования полученных стекол выполнены методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР спектроскопией). Для регистрации спектров КР использовался спектрометр Horiba Jobin Yvon HR 320 Labram с микроскопом Olympus BX41.

Спектры КР исследуемых стекол содержат полосы, характерные для железосодержащих стекол. В низкочастотной части спектра доминирует широкая полоса в области $400 - 600\text{ см}^{-1}$, представляющая собой суперпозицию нескольких полос. Высокочастотная часть спектра представлена полосой в области $1000 - 1200\text{ см}^{-1}$ и, вероятно, связана с проявлением валентных колебаний немоستيковых связей силикатных структурных единиц. Все это указывает на то, что в структуре железосодержащих стекол железо играет значительную роль и может выступать как в роли катиона-сеткообразователя, так и в роли катиона-модификатора. Эти данные могут быть использованы для изучения процессов выщелачивания и для выявления структурной роли каждого компонента в стекловатой фазе шлака.

Рентгеноструктурные исследования проводились на порошкообразных пробах стекол на автоматизированном дифрактометре ДРОН-2. По результатам рентгеноструктурного анализа в исследуемых образцах можно выделить аморфное стекло и кристаллические фазы кварца синтетического, кристобалита, магнетита, а также незначительное количество гематита (или алюмогематита). На образцах стекол исследуемых систем наряду с описанными выше кристаллическими фазами появляются полосы франклинита (ZnFe_2O_4) и купрошпинеля (CuFe_2O_4), которые практически слабо разрешимы от полос магнетита (FeFe_2O_4). Эти данные подтвердились и электронно-микроскопическим анализом (РЭММА-202М).

Выполнены поисковые исследования гидрометаллургической переработки отходов вторичной переработки отвальных медеплавильных шлаков СУМЗа в зависимости от концентрации и продолжительности выщелачивания (табл. 5, 6, 7).

Таблица 5

Извлечение меди и цинка из шлака СУМЗ в водный раствор серной кислоты, %

Концентрация серной кислоты, г/дм ³	Извлечение Cu						Извлечение Zn					
	3 ч	pH	5 ч	pH	12 ч	pH	3 ч	pH	5 ч	pH	12 ч	pH
106	2,70	2,06	—	—	35,59	1,97	28,35	2,06	—	—	43,2	1,97
290	52,51	0,65	60,14	0,85	64,53	0,95	67,29	0,65	76,15	0,85	77,21	0,95
697	52,35	0,55	—	—	57,14	0,62	69,47	0,55	—	—	81,94	0,62
1252	50,16	0,48	—	—	—	—	54,50	0,48	—	—	—	—
1799	55,57	-1,30	—	—	—	—	71,45	-1,30	—	—	—	—

Таблица 6

Извлечение меди и цинка из шлака СУМЗ в водный раствор азотной кислоты, %

Концентрация азотной кислоты, г/дм ³	Извлечение Cu				Извлечение Zn			
	3 ч	pH	5 ч	pH	3 ч	pH	5 ч	pH
5	6,7	1,7	—	—	11,39	1,7	—	—
10	—	—	—	—	10,34	2,1	—	—
25	—	—	6,29	1,85	12,38	2,01	12,52	1,85
50	8,51	1,9	12,53	1,43	17,47	1,9	24,79	1,43

Таблица 7

Извлечение меди и цинка из шлака СУМЗ в водный раствор соляной кислоты, %

Концентрация соляной кислоты, г/дм ³	Извлечение Cu		Извлечение Zn			
	3 ч	pH	3 ч	pH	5 ч	pH
5	12,23	2,4	3,88	2,4	—	—
15	9,54	2,33	17,43	2,33	—	—
25	12,50	2,17	12,24	2,17	16,74	1,97
50	40,4	2,1	22,15	2,1	15,03	1,9

По полученным данным можно судить о том, что извлечение меди и цинка в раствор при испытанных концентрациях в серноокислой и азотноокислой средах в несколько раз меньше, чем в серноокислой среде.

Планируются эксперименты по накоплению меди и цинка за счет оборачивания маточных растворов при серноокислотном выщелачивании, а также поиск способов извлечения металлов из растворов, пригодных для переработки экстракционными и сорбционными способами.

Ранее исследована кинетика растворения минералов меди и цинка (ковеллина, куприта, сфалерита, цинкита, малахита, азурита) в растворах серной кислоты [3] методом вращающегося диска. Невьясненным является характер растворения феррита цинка и меди, являющихся основными составляющими «песков».

В связи с этим были синтезированы ферриты меди и цинка. Синтез проводился по керамической технологии. Оксиды меди и железа смешивали в стехиометрическом соотношении $\text{CuO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=1:2$, измельчали и обжигали в муфельной печи при температуре 1200°C в течение 4 часов. Осадок повторно измельчали и повторно обжигали в течение 5 часов. Для удаления остаточных оксидов железа и меди образец обрабатывали водным раствором соляной кислоты с концентрацией 25 масс. % и тщательной сушкой при 140°C. Феррит цинка синтезировали аналогично.

Затем из синтезированных ферритов были спрессованы таблетки для проведения исследований растворения методом вращающегося диска. В качестве материала для изоляции диска (боковой поверхности оси и верхней поверхности диска) была использована обойма из фторопласта. Таблетки вклеивали в обойму с помощью клея Rohipol, в состав которого входят эпоксидная и меркаптановая смолы. Опыты по кинетике растворения ферритов методом вращающегося диска являются долгосрочными и в настоящее время продолжаются. Это позволит разработать научные основы гидрометаллургического способа извлечения цветных металлов из «песка».

Выводы

1. Проведены гранулометрические, химические и минералогические исследования шлака. Выполнена мокрая магнитная сепарация, которая может быть полезна при разработке метода переработки шлаков СУМЗа.
2. Синтезированы железосодержащие стекла, близкие по составу железистой стеклообразной фазе медеплавильных шлаков. Проведены рентгеноструктурные исследования и исследования структурных особенностей данных стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Выявлено, что в структуре железосодержащих стекол железо играет значительную роль и может выступать в качестве как катиона-сеткообразователя исследуемого стекла, так и катиона-модификатора.
3. В лабораторных условиях достигнуто достаточно высокое извлечение меди и цинка (60,14 и 81,94 %, соответственно, при серноокислотном выщелачивании).
4. Синтезированы ферриты меди и цинка для изучения кинетики выщелачивания.

Литература

1. Котельникова А.Л. О поведении цинка в техногенных системах / А.Л. Котельникова, В.Ф. Рябинин, Б.Д. Халезов. // Труды ИГГ УрО РАН. - 2012. - Вып. 160. - С. 104 - 106.
2. Проблемы экологически безопасного использования и утилизации отходов медеплавильного производства / А.Л. Котельникова и др. // Твердые полезные ископаемые: технологические и экологические проблемы отработки природных и техногенных месторождений: сб. докл. I Науч.-техн. конф. с междунар. участием. - Екатеринбург, 2013. - С. 88 - 92.
3. Халезов Б.Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд / Б.Д. Халезов. - Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. - 332 с.
4. Исследование и изыскание технологии извлечения цинка, меди и утилизации песков из твердых отходов, полученных после флотации медеплавильных шлаков / Д.С. Реутов и др. // Современные проблемы экологии: сб. докл. IX Междунар. науч.-техн. конф. - Тула, 2013. - С. 49 - 53.