

УДК 622.765.063:669.2/.8

Реутов Дмитрий Сергеевич

аспирант,
Институт Metallургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
Тел. +7(343)-232-91-14,
e-mail: Ileporr@mail.ru

Котельникова Алла Леонидовна

старший научный сотрудник,
кандидат геолого-минералогических наук,
Институт Геологии и Геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7,
Тел. 8-912-6957760,
e-mail: kotelnikova@prm.uran.ru

Халезов Борис Дмитриевич

ведущий научный сотрудник,
доктор технических наук,
Институт Metallургии УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
Тел. +7-(343)-232-90-34,
e-mail: bd-chalezov@yandex.ru

Кориневская Галина Геннадьевна

младший научный сотрудник,
Институт Минералогии УрО РАН,
456301, г. Миасс Челябинской обл.,
Ильменский заповедник,
Тел. 8-902-8907600,
e-mail: galkor@yandex.ru

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА, МЕДИ И УТИЛИЗАЦИИ ПЕСКОВ ИЗ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ ФЛОТАЦИИ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ*

Аннотация:

Отобраны пробы отходов вторичной переработки отвалных медеплавильных шлаков. Изучен химический, фазовый и минералогический составы шлака. По данным 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. Сделан 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. Опыты по кинетике растворения ферритов методом вращающегося диска являются долгосрочными и в настоящее время продолжаются.

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

Reutov Dmitriy

Institute of Metallurgy UB RAS
Postgraduate student
620016, Yekaterinburg, Amundsena st., 101
Tel. +7- (343) -232-91-14,
e-mail: Ileporr@mail.ru

Kotelnikova Alla

Institute of Geology and Geochemistry UB RAS
Senior Researcher
620075, Yekaterinburg, per. Pochtovy 7
Tel. +7- (343) -374-33-13,
e-mail: kotelnikova@prm.uran.ru

Halezov Boris

Institute of Metallurgy, UB RAS
Senior Researcher
Doctor of Technical Sciences
620016, Yekaterinburg, Amundsena st., 101
Tel. +7- (343) -232-90-34
e-mail: bd-chalezov@yandex.ru

Korinevskaya Galina

Institute of Mineralogy, UB RAS
Junior Researcher
456301, Chelyabinsk region, Miass,
Il'menskiy zapovednik
Tel. +7-(3513)-57-04-08
e-mail: galkor@yandex.ru

STUDIES AND RESEARCH TECHNOLOGY TO EXTRACT ZINC, COPPER AND UTILIZATION SANDS FROM SOLID WASTE OBTAINED AFTER FLOTATION COPPER SMELTING SLAG

Abstract:

Samples of waste recycling smelting slag dumpare selected. The chemical, mineralogical and phase composition of the slag is studied. According to X-ray diffraction almost all of the copper is concentrated in ferrites and zinc – in ferrites, silicates, zincite and sphalerite.

An attempt was made to divide slag into the magnetic and non-magnetic fractions by wet magnetic separation. The synthesis and study of iron glass, similar in composition to glandular glassy phase smelting slag is made. Studies have been conducted on leaching of copper and zinc ferrite 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. Experiments on the kinetics of ferrites dissolution by a rotating disk are durable and currently ongoing.

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

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

Отходы вторичной переработки отвальных медеплавильных шлаков «технические пески», полученные от флотации старогодних отвалов, представляют собой дополнительный источник сырья для получения различных продуктов. Эти тонкоизмельченные отходы оказывают негативное влияние на окружающую среду за счет эмиссии тяжелых металлов. Пески отнесены к IV классу опасности в соответствии с техническими условиями (ТУ). Использование их для рекультивации нарушенных земель возможно только после извлечения тяжелых металлов. Разработка способов гидрометаллургического извлечения цветных металлов из данного вида отхода и утилизации вторичных продуктов 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.

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 рентгено-фазового анализа (РФА) практически вся медь сосредоточена в ферритах. Цинк распределен в ферритах, силикатах, цинките, сфалерите.

Впервые выполнено исследование по разделению «технических песков» Средне-Уральского металлургического завода (СУМЗ) методом мокрой магнитной сепарации. Сделаны химический и фазовый составы полученных фракций (табл. 2 и 3)

Таблица 2

Результаты химического анализа, 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}
Исходный «песок»	32,36	2,89	0,038	4,39	0,98	0,39	0,29	0,046	0,18	1,17	0,064	0,067	35,49
Магнитная	32,36	3,12	0,035	4,54	1,01	0,40	0,30	0,050	0,19	1,20	0,066	0,067	37,77
Слабомагнитная	35,17	3,27	0,038	5,15	1,28	0,46	0,38	0,057	0,15	1,36	0,07	0,066	34,78
Немагнитная	37,24	3,93	0,05	5,01	1,71	0,53	0,49	0,069	0,24	1,2	0,068	0,055	33,14

Таблица 3

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. Равномерное распределение форстерита $(\text{MgMn})\text{SiO}_4$, диопсида $\text{CaZn}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, 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. 4).

Таблица 4

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

Фракция	SiO_2	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Cu	Zn	Pb	As	$\text{Fe}_{\text{общ}}$
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 %), концентрация меди и цинка в немагнитной фракции повышенная, вероятно, за счет накопления куприта и цинкита. В целом можно сказать, что магнитная фракция может быть полезна при дальнейшем совершенствовании метода.

Проведен синтез модельных железосодержащих стекол, близких по составу железистой стеклообразной фазе медеплавильных шлаков СУМЗа следующего состава: Na_2O (CaO , K_2O) - Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 - (ZnO - CuO). Проведены исследования по изучению структурных особенностей данных систем различными методами.

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

Состав самого стекла (по зондовым анализам нескольких проб стекол шлака СУМЗа (табл. 5)) имеет 30 – 50 % кремнезема, глинозема от 7 до 20 %, щелочей до 10 %, цинка 1,5 – 10 %, меди до 1 %. В составе стекол наблюдается содержание оксидов железа (до 30 %).

Таблица 5

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

Формула	Состав, масс%			
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
Na_2O	3,58	2,13	1,85	2,33
MgO	-0,43	0,21	0,06	0,15
Al_2O_3	7,49	7,56	8,53	9,22
SiO_2	38,22	40,74	41,8	43,36
P_2O_5	0,14	0,25	0,21	0,2
SO_3	4,52	1,54	2,66	2,56
K_2O	1,54	1,52	1,09	1,47
CaO	4,02	5,31	13,88	13,45
MnO	0	-0,03	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_2O_3	1,3	0,5	0,7	0,28
Sb_2O_3	н.о.	н.о.	н.о.	0,08

Синтез проводился из реактивов Na_2O , CaO , K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , CuO квалификации «химически-чистая» («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 плавляли в высокотемпературной печи при температуре 1580°C до полной гомогенизации.

Исследование структурных особенностей полученных стекол выполнено методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Для регистрации спектров КР использовался спектрометр Horiba Jobin Yvon HR 320 Labram с микроскопом Olympus BX41.

Спектры КР 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.

Рентгеноструктурные исследования проводились на порошкообразных пробах 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 состава $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{CuO}$ наряду с описанными выше кристаллическими фазами появляются полосы франклинита (ZnFe_2O_4) и купрошпинеля (CuFe_2O_4), которые слабо разрешимы от полос магнетита (FeFe_2O_4).

Выполнены поисковые исследования гидрометаллургической переработки отходов вторичной переработки отвалных медеплавильных шлаков СУМЗа. При непродолжительном трехчасовом выщелачивании достигнуто достаточно высокое извлечение меди и цинка (табл. 7).

В табл. 6, 7, 8 и 9 приведены полученные данные по извлечению меди и цинка при различных концентрациях кислот.

Т а б л и ц а 6

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

Концентрация кислоты, г/дм ³	Извлечение Cu в раствор по кук	Извлечение Zn в раствор по кук
106	12,24	34,90
290	57,17	70,28
697	62,45	76,44
1252	55,05	58,66
1799	59,92	74,06

Т а б л и ц а 7

Химический состав маточных растворов сернокислотного выщелачивания, г/дм³

Концентрация кислоты, г/дм ³	Cu	Zn	Fe	Si	Ca	Al
106	0,055	1,204	14,23	0,0887	0,5871	0,1903
290	0,368	3,56	51,3	-	0,24	0,95
697	0,219	2,03	29,7	-	0,18	0,5
1252	0,126	0,97	13,6	-	0,11	0,21
1799	0,256	0,0912	0,7675	-	0,4465	0,1758

Таблица 8

Извлечение меди и цинка из шлака СУМЗ в водном растворе азотной кислоты, %

Концентрация азотной кислоты, г/дм ³	Извлечение Cu в раствор по кеку	Извлечение Zn в раствор по кеку
5	15,84706	19,48731
10	–	18,53648
25	–	20,39016
50	17,47549	25,01161

Таблица 9

Извлечение меди и цинка из шлака СУМЗ в водном растворе соляной кислоты, %

Концентрация соляной кислоты, г/дм ³	Извлечение Cu в раствор по кеку	Извлечение Zn в раствор по кеку
5	20,83824	12,65799
15	–	17,4269
25	21,08039	–
50	46,24314	22,15317

По полученным данным можно судить о том, что извлечение меди и цинка в раствор при испытанных концентрациях в серноокислой и азотнокислой средах в несколько раз меньше, чем в серноокислой среде. Считаем, что при увеличении продолжительности выщелачивания можно извлечь более полно медь и цинк.

Ранее исследована кинетика растворения минералов меди и цинка (ковеллина, куприта, сфалерита, цинкита, малахита, азурита) в растворах серной кислоты [3] методом вращающегося диска. Невыясненным 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 сушили при 140°C. Феррит цинка синтезировали аналогично.

Также 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 долговременными и в настоящее время продолжаются. Это позволит разработать научные основы гидрометаллургического способа извлечения цветных металлов из «песка».

Выводы

1. Проведена мокрая магнитная сепарация, которая может быть полезна для совершенствования метода переработки шлаков СУМЗа.
2. Синтезированы железосодержащие стекла, близкие по составу железистой стеклообразной фазе медеплавильных шлаков составов $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{CuO}$.
3. Проведены рентгеноструктурные исследования и исследования структурных особенностей данных стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Выявлено, что в структуре железосодержащих стекол железо играет значительную роль.
4. В лабораторных условиях при непродолжительном трехчасовом выщелачивании достигнуто достаточно высокое извлечение меди и цинка.
5. 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 // Ежегодник-2012. ИГГ УрО РАН. – 2012. – Вып. 160. – Вып. 159. – С. 104 - 106.
2. Котельникова А.Л. Проблемы экологически безопасного использования и утилизации отходов медеплавильного производства / А.Л. Котельникова и др. // I Научно-техническая конференция с международным участием «Твердые полезные ископаемые: технологические и экологические проблемы отработки природных и техногенных месторождений»: сборник докладов. – Екатеринбург, 2013. – С. 88 - 92.
3. Халезов Б.Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд / Б.Д. Халезов. - 2013. – 320 с.