

## Комбинираните схеми при преработката на металургични отпадъци

Антоанета Ботева, Мариела Парашкевова

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

**РЕЗЮМЕ.** Един от основните замърсители на откритите и подземни водоеми, както и на почвите с тежки метали, са металургичните отпадъци. Понастоящем край почти всички металургични заводи преработващи сулфидни метални концентрати, са натрупани огромни маси от шлаки, клинкери, отработени облицовачни тухли и други отпадъци. Тяхната преработка и утилизация е наложителна. По тази причина се разработват технологични схеми за преработката им, включващи най-често комбинация от физични, физико-химични и химични концентрационни методи. Проблемът възниква при определяне на последователността, в която следва да се прилагат тези методи. На този проблем е посветена и настоящата статия. Изяснени са причините за възникващите неудачи и са посочени конкретни примери за подходяща комбинация на различните концентрационни схеми.

### COMBINE FLOWSHEETS FOR METALLURGICAL TAILINGS TREATING

**ABSTRACT.** Remediation of the components contained in different metallurgical tools is very in portent in two different aspects - ecological and economical. The rules for flowsheet creation in that case are very different from flowsheet creation for natural ore processing. That in the main topic of the recent article.

### Въведение

Металургичните отпадъци са сложни по своя веществен състав субстанции. За разлика от естествените суровини те притежават значително по-трудна обогатимост дължаща се основно на:

- непостоянен състав на минералните формации;
- променлива парагенеза;
- променяща се едрина на впръскване и взаимно прорастване на минералите;
- различна морфология на минералните зърна.

Всички тези гореизложени различия се дължат както на променящите се условия на металургична преработка и изкристилизиране на отделните фази, така и на различните флуктации в веществения състав на подаваните за преработка в металургичните заводи концентрати. Това налага различен подход от този при естествените руди, при изграждане на схемите за тяхната преработка и рециклиране на съдържащите се в тях ценни компоненти.

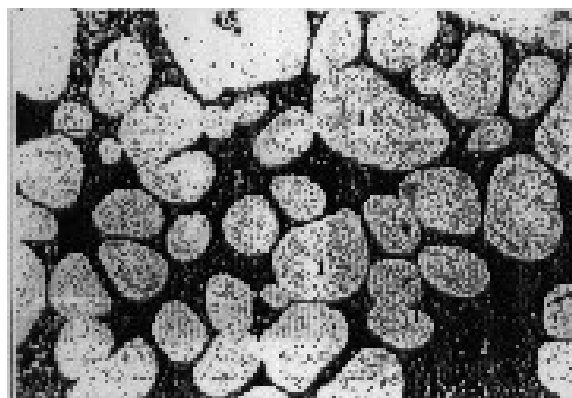
### Постановка на проблема и изводи

За извличане на общите правила за построяване на схемите на преработване при третиране на металургични отпадъци са разгледани схемите за преработка на два металургични отпадъка - медни велц клинкери и цинкови шлаки. И двата продукта представляват отпадъци получени при преработката на един и същ междинен продукт при хидрометалургичната преработка на цинковите концентрати - кека след мокрото извличане на цинка от изпържените цинкови концентрати. Промененият начин на преработка на един и същ металургичен продукт води до получаване на два абсолютно различни по характеристика отпадъци. При валцоването на цинковия кек се получава велц

клинкер като отпадък, а при шихтоването му с оловни концентрати - цинкова шлака също като отпадък. Двата отпадъка се различават коренно по веществен състав.

### Велц клинкер

Основен металосъдържащ минерал в него е  $\alpha$  - Fe. Последното е получено от пирита в силно редукиционна среда. Междините между железните сферички се запълват от твърд разтвор на борнит и халкоцит с пиротин. Често в железните сфероидални образувания има включения от пиротин-халкоцит-борнитови агрегати. Средното съдържание на желязо в клинкерите е 25 %. На фиг. 1 е дадена микроскопска снимка на железни сфери с запълнени междини от твърд разтвор с борнит-халкоцитов състав.



Фиг. 1. Зърна от  $\alpha$  - Fe (1) и запълващ твърд разтвор с борнит-халкоцитов състав (2). (Отразена светлина X150)

Като второстепенни металосъдържащи минерали в клинкера следва да се определят съдържащите мед, цинк и олово. Всред тях най-високо е съдържанието на медсъ-

държащите минерали. Те представляват практически интерес, тъй като част от медта е добре извлектаема с обогатителни методи. Зърната на медсъдържащите минерали са фини по размер /под 0,08 mm/ и често са прорастнали с  $\alpha$ -Fe, пиротин, силикати, железни оксиди и хидрогеносиди, и кокс. Съдържанието на мед в различните сулфиди се движи в широки граници от 40 до 10 %, докато сярата е практически постоянна по съдържание. В клинкера се съдържа още и Mn и CaS.

Освен под формата на  $\alpha$ -Fe, желязото присъства още и като оксиди и хидрооксиди, което съдържание нараства при престояване на клинкера на открито, като при това обвива медните сулфиди.

От оловосъдържащите минерали основно е представен зростата.

Цинкът е представен основно под формата на сулфиди.

Благородните метали са свързани със сулфидите.

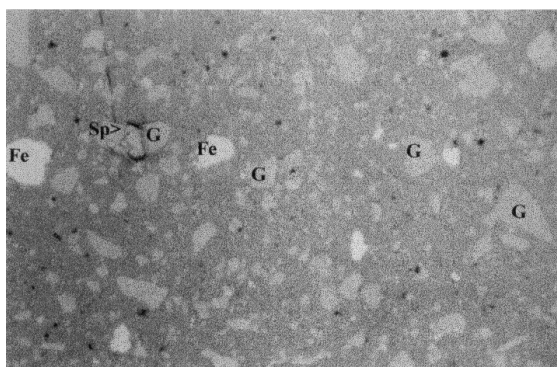
Освен металосъдържащите минерали, велц клинкера съдържа около 20 % кокс и над 50 % стъкломаса. Коксът, който се съдържа в клинкера има ниска отражателна способност и различна степен на изгаряне, като притежава висока потребителна стойност. При изучаване на микросъстава на кокса е установено, че той не съдържа благородни метали, но съдържа много фино впръсната мед. Характерна по състав е стъклообразната маса. Шлакувалата стъклокристална маса образува типична нодуларна структура. Състои се от стъклофаза, други силикати /главно феалит/, CaS и кокс. Това определя неизбежната загуба на част от кокса в отпадъка от преработката на клинкерите. В стъкломасата има още твърд разтвор от сулфиди под формата на прослойки.

Таблица 2.

Химичен състав на две проби от цинкова шлака

Проба	Съдържание, %													Съдържание, g / t						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ЗПИ	влага	Pb	Zn	Cu	As	Sb	Ag	Au
I	7,78	17,25	35,84	1,17	1,58	0,76	0,33	0,39	1,52	22,64	0,38	9,05	1,51	8669	48235	3706	4901	709	22,3	0,03
II	8,01	16,79	38,18	1,23	1,41	0,83	0,37	0,38	1,71	23,15	0,32	6,10	1,52	8512	52137	4106	5109	715	24,1	0,03

Характерно за нея е високото съдържание на As и Zn. Основната маса изграждаща шлаката е  $\alpha$ -Fe и стъклофаза /вж. фиг.2/, в която се вижда ясно шпинела с високия релеф /Sp/.



Фиг. 2. Цинкова шлака /Мк/, изходна проба след смилане. Фини зърна от  $\alpha$ -Fe и стъклофаза /G/

Всred тях най-разпространен е халкопиротина, което също определя неизбежни загуби от мед в стъкломасата.

Така показания минерален състав на велц клинкера, има химичен състав най-често движещ се в границите на състава показан в таблица 1.

Таблица 1.

Среден химичен състав на велц клинкера

Съдържание на металите и кокса						
Pb, %	Zn, %	Cu, %	Fe, %	C, %	Au, g/t	Ag, g/t
≈1,0	≈1,0	≈1,0	≈25	≈20	≈0,1	≈200

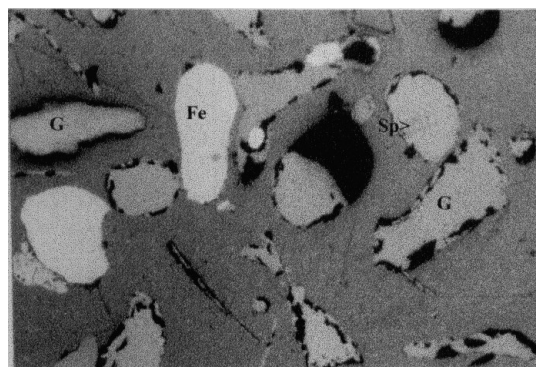
Тези състави ни насочват към следните възможности за изграждане на комбинирана схема за преработка:

1. Практически интерес представляват кокса, медта, желязото, цинка и благородните метали.
2. След фино мокро смилане следва да се отдели кокса, общ сулфиден продукт и отпадък, в който се съдържа почти цялата стъкломаса с включените в нея кокс и металосъдържащи минерали.
3. Комплексният сулфиден продукт следва да се разделят с химични и магнитни методи на обогатяване.
4. Директно сяронокисело излужване не се препоръчва, тъй като ще се усложнят процесите на разделяне.
5. Поради характера на протичащите в него процеси клинкерите не съдържат арсен.

#### Цинкова шлака

Цинковата шлака получена след пироматалургична преработка на кека след мокрото извличане на цинка от изгържените цинкови концентрати има примерния състав даден в таблица 2.

В стъклофазата има зърна от шпинел. При смилане /до 0,2 mm/ вече се наблюдават свободни зърна както от стъклофазата, така и от металните сулфиди /вж. фиг. 3/.



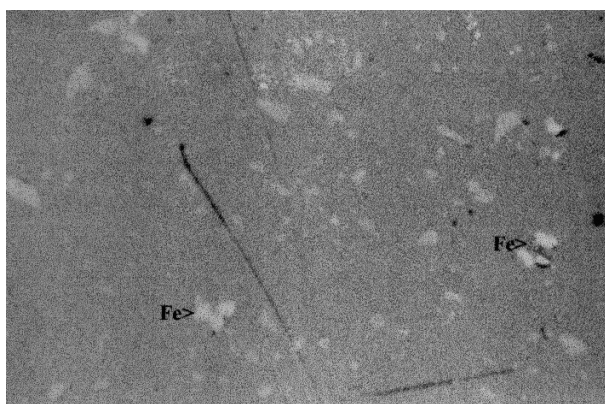
Фиг. 3. Цинкова шлака /Мк/, клас - 0,2 + 0,1 mm

Свободни зърна от металсулфидни от смесвания /Fe/ и стъклофаза /G/. В стъклофазата се наблюдават зърна от шпинела /Sp/.

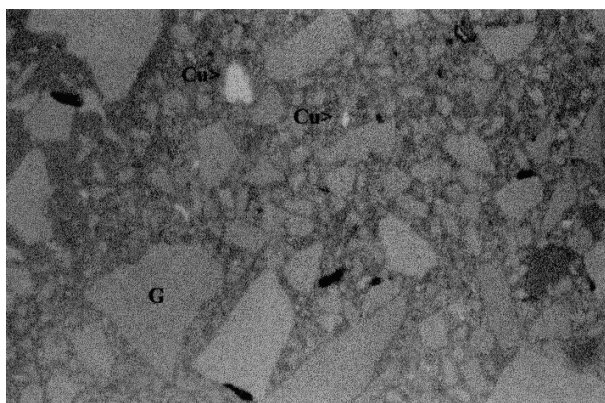
Арсенът се намира във вид на фини сулфидни прожилки в  $\alpha$ -Fe. Общо шлаката е изградена от стъклофаза /75 - 80 %/, в която се съдържат 1 - 2 % по площ изометрични зърна от цинков шпинел с ниско съдържание на желязо /гранитов тип/. В стъклофазата съдържанието на цинк достига над 14 %.

Другите две съставляващи на цинковата шлака са металите /главно  $\alpha$ -Fe, сплави на цинк, мед, никел, кобалт, олово с антимон и др./ и сулфидна маса, представена от халкопиротин и кубанитова фаза с цинк и никел. Арсенът се привързва към  $\alpha$ -Fe, но частично се свързва и със сулфидите. В стъклофазата не е установен арсен, там има основно цинков шпинел.

Така представеният минерален състав веднага показва, че голямата част от арсена следва да се отделя чрез магнитна сепарация, провеждана преди всеки друг, концентриционен процес /вж. фиг. 4 и фиг. 5/.



Фиг. 4. Цинкова шлака /Mk/, магнитна фракция. Картината е подобна като при изходната шлака, но тук размерите на частичките са по-малки. Магнитни са метално-сулфидните отмествания / $\alpha$ -Fe/



Фиг. 5. Цинкова шлака /Mk/, немагнитна фракция. Отмествания от метална мед /Cu/ в маса от частици стъклофаза /G/

В стъклофазата, която отива в немагнитната част, се забелязва и метална мед /вж. фиг. 5/. Предмет на следваща преработка следва да бъде именно стъклофазата, от която при подходящ режим чрез разтваряне да се извлече цинковия шпинел и елементната мед, а останалата пречис-

тена стъкломаса да се използва както в строителството, така и за производство на различни други промишлени изделия. Магнитният продукт, съдържащ основното количество арсен, следва да се депонира и на този етап да не се преработва. Там арсенът е в сравнително малкоразтворима форма и ако при складирането се изключи достъпа на кислород, следва да не преминава в разтворима форма. Преработката на продукт съдържащ 0,5 % As е опасна и не следва да се пристъпва към нея. Опасността идва от възможността арсена да се разнесе в разтворима форма в голям брой продукти и да замърси околната среда.

### Обсъждане на резултатите и изводи

Направеният анализ на връзката между предлаганата комбинирана схема за преработка на металургичният отпадък и неговият веществен състав показва, че при изграждане на схемите следва да се спазва известна последователност в действията, а именно:

1. Нито една схема не може да бъде изградена правилно, ако предварително не е направен детайлен химичен и минераложки анализ на продукта, и ако при естествените суровини съществува някаква аналогия между еднотипните такива, то при металургичните отпадъци не съществува каквато и да е прилика, както в цялостния веществен състав, така и между еднотипните минерали.
2. С цел ограничаване на екологичните вреди от преработката им, хидрохимичните методи следва да се прилагат след предварителна концентрация на продуктите по другите методи, при които се отделя основното количество пречистен отпадък за складиране.
3. При флотацията на минералните зърна трябва да се обръща внимание на тяхната морфология, която в определени случаи може да позволи по-рационалното построяване на схемите.
4. Комбинираните схеми не следва да допускат голяма циркулация на междинни продукти. От съответният разделителен процес следва да излизат крайни продукти.
5. Да се избягва финото смилане, тъй като процесите на агрегация при металургичните отпадъци са интензифицирани. Адхезионните сили между частиците са по-големи.

### Литература

- Ботева А., 1998, *Геолого-технологичка оценка на суровините*, Минно-геоложки университет "Св.Ив. Рилски", С.
- Днев Ст., Р. Стойцова, А. Ботева, 1985, *Разкриване и флотация на минералите*, Техника, С.
- Митов К., И. Кесяков, Т. Александрова, М. Милтеков, А. Боева, А. Ралчева, М. Михайлов, пат. BG60786 B1 с приоритет от 28.05.1993 г.
- Пирковски С. А., пат. RU940150041 "Способ гидрометаллургической переработки цинковосодержащего клинкера" с приоритет от 10.02.1996 г.