

APPLICATIONS OF SOLVENT EXTRACTION TO RECOVER ZINC FROM SECONDARY MATERIALS

Ivanka Valchanova, Todor Angelov

University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700 Sofia; E-mail: Ivanka.valchanova@gmail.com

ABSTRACT. A review of the applications of solvent extraction process for zinc recovery from several secondary materials is presented. These materials include electric arc furnace dust (EAFD), roast-leach-electrowinning (RLE) residue, Waelz oxides, and spent batteries. The use of solvent extraction technology for the treatment of such materials has increased significantly in the past few decades due to its rapid kinetics with high percentage of zinc recovery, selectivity and flexibility, simplicity of operation, environmental sustainability, and cost effectiveness. This review focuses on the secondary materials recycling, with special reference to the integration of the solvent extraction as a step in concentration and purification to produce high quality zinc metal. Process flowsheets and selected operational parameters for various zinc solvent extraction applications are discussed. The scale of operation and current status are also presented.

Key words: zinc, solvent extraction, recycling

ПРИЛОЖЕНИЯ НА ПРОЦЕСА НА ТЕЧНА ЕКСТРАКЦИЯ ЗА ИЗВЛИЧАНЕ НА ЦИНК ОТ ВТОРИЧНИ МАТЕРИАЛИ

Иванка Вълчанова, Тодор Ангелов

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София

РЕЗЮМЕ. Представен е преглед на приложения на процеса на течна екстракция за извличане на цинк от различни вторични материали. Тези материали включват прах от електродъгови пещи (EAFD), остатъци от класическия процес пържене-излужване-електролиза (RLE), Велц оксиди и отработени батерии. Използването на процеса на течна екстракция за третиране на такива материали нарасна значително през последните няколко десетилетия поради неговите бърза кинетика с висока степен на извличане на цинка, селективност и гъвкавост, лесен операционен контрол, екологична устойчивост и икономическа ефективност. Прегледът е фокусиран върху рециклирането на вторични материали със специално внимание, отделено на интегрирането на течната екстракция като етап на концентриране и пречистване с цел получаване на метален цинк с високо качество. Дискутирани са технологичните схеми и операционните параметри на различни приложения на цинковата течна екстракция, като са представени и нивата на разработка и текущото им състояние.

Ключови думи: цинк, течна екстракция, рециклиране

Въведение

Конвенционалният хидрометалургичен процес е разработен за преработка на цинкови сулфидни концентрати с високо съдържание на цинк и ниско съдържание на примеси. Интензивното развитие на цинковата промишленост в световен мащаб през последните години доведе до значително изчерпване на богатите цинкови рудни находища. За да се задоволят съществуващите производствени потребности от цинк се налага да се преработват комплексни суровини, някои от които се флотират трудно, а при други, поради сложната им минералогия, полученият цинков концентрат съдържа значителни количества примеси. В тези случаи, процесите на излужване и течна екстракция са все по-предпочитани в сравнение с традиционните техники. Основните типове разтвори след излужване са най-често сулфатни или хлоридни, и затова течната екстракция се провежда в тези среди.

На вторичните цинк-съдържащи източници се падат около 30% от произвеждания в световен мащаб цинк и

тенденцията е този процент да се увеличава поради намаляване на първичните суровини и все по-строгите екологични изисквания. Пирометалургичните процеси за третиране на вторични материали са икономически ефективни единствено при постоянен състав на изходната суровина и висока производителност (Diaz and Martin, 1994), докато хидрометалургичните процеси са намерили успешно приложение, тъй като са по-малко чувствителни към тези ограничения. Основните вторични източници на цинк са: филтърни прахове от отпадни газове, прах от електродъгови пещи (EAFD), Велц оксиди, остатъци от класическия RLE процес, отработени батерии, утайки от поцинковане и други.

Преработване на прахове от филтриращите системи на пирометалургични производства

При производството на един тон стомана от галваничен скрап във филтруващите съоръжения на електрическите пещи се генерират 15-20 kg прах (EAFD),

който съдържа значително количество цинк (15-25% Zn, в някои случаи и над 25% Zn), (Hughes et al., 2007). Въпреки, че представлява опасен отпадък поради наличието на лесно излужващи се тежки метали (Pb, Cr, Cd и др.), този материал е един от основните вторични източници на цинк.

В началото на 90-те години на миналия век Modified Zincex Process (MZP) е използван в пилотен мащаб за третиране на EAFD, генериран в стоманодобивните заводи на испанския консорциум Elansa (Martín et al., 2002).

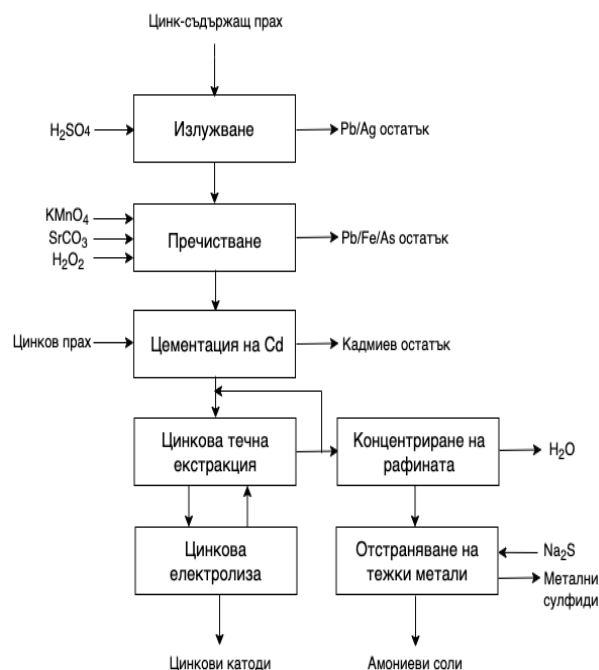
Малко по-късно, в Италия, е разработен процес за хидрометалургично извличане на цинк от същия тип материали (Lupi et al., 1999), включващ излужване, течна екстракция и електролиза. След сяронокисело излужване, полученият разтвор преминава през пет екстракционни стъпала, в които цинкът се екстрахира с 1 М DEHPA в разтворител керосин. Тъй като желязото не се отстранява от разтвора преди процеса на течна екстракция, то се екстрахира заедно с цинка.

При реекстракцията с 1 М сярна киселина в седем стъпала се реекстрахира само цинка, а желязото остава в органичната фаза. Когато съдържанието на ко-екстрахираното желязо достигне определена концентрация, то се отделя от органичната фаза с разтвор на солна киселина. По-късно, поради наблюдавана деградация на органичната фаза, третирането със солна киселина е заменено с редукционна реекстракция (Cole and Sole, 2003).

През 2010 г. Tsakiridis et al. (2010) предлагат процес за пречистване на разтвори, получени след агитационно излужване на EAFD с разредена сярна киселина. След отстраняване на желязото като ярозит, се провежда течна екстракция на цинк с 25% v/v CYANEX 272, разреден в керосин и с 5% TBP като модификатор, при pH 3.5 и температура 40°C. Набогатената с цинк органична фаза се реекстрахира с беден електролит (62.5 g/l Zn и 3 M H₂SO₄) при фазово отношение O/A=2:1, за получаване на разтвор, подходящ за електролиза.

Интегриране на течна екстракция на цинк при преработка на прахове от шахтова и реверберационна пещи при производство на олово в MetMax Penoles, Mexico е докладвано от Cole and Sole (2003). Процесът включва сяронокиселинно излужване, цементация със stronциев карбонат (SrCO₃), калиев перманганат (KMnO₄) и цинков прах за отстраняване на кадмий, олово, арсен и желязо, и екстракция на цинка от получения разтвор с 12% (v/v) D2EHPA при pH 2.5 - 3.

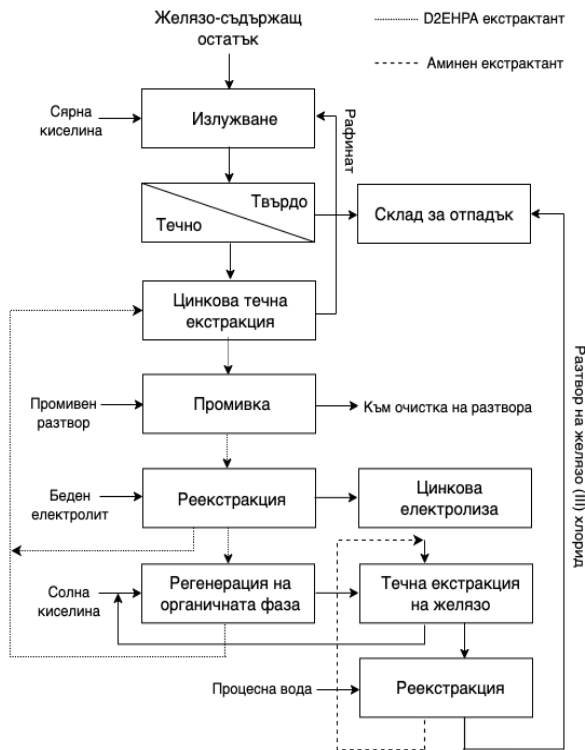
След две екстракционни стъпала концентрацията на цинка намалява от 8 g/l до 0.15 g/l. Поради присъствието на хлориди, разтворени по време на излужването, набогатената органична фаза се промива с вода за тяхното отстраняване. Накрая цинкът се реекстрахира от промитата органична фаза с беден електролит (Deer and de Carvalho, 2008). Производителността на инсталацията е 5000 тона на година цинкови катоди с 99.99% чистота (Filippou, 2004). На Фиг. 1 е показана схемата на процеса.



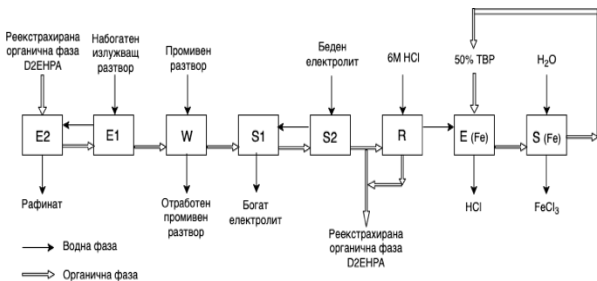
Фиг. 1. Схема за третиране на цинк-съдържащ прах в MetMax Penoles, Mexico (адаптирано от Cole and Sole, 2003)

Преработване на остатъци от RLE процеса

При очистката на разтворите в класическия RLE процес се генерират твърди желязо-съдържащи остатъци, съдържащи значителни количества цинк (17-20% Zn), което налага тяхната преработка, от икономическа и екологична гледна точка. В края на 80-те години на миналия век, Espanola del Zinc S.A. (Испания) разработва процес за извличане на цинк от тези остатъци, включващ течна екстракция като стъпало за пречистване и концентриране на разредените разтвори. Процесът се състои от излужване със слабо киселинен разтвор на сярна киселина, течна екстракция и електролиза. Това е първият комерсиален завод в света с използване на екстрактант D2EHPA за извличане на цинк от сулфатна среда. Набогатеният разтвор, получен от сяронокиселото излужване, съдържащ около 10 g/l Zn, 0.09 g/l Cu, 0.06 g/l Cd и 0.08 g/l Fe³⁺ се изпраща към процеса на течна екстракция. След два екстракционни етапа с помощта на 12% v/v D2EHPA при внимателен контрол на pH с амоняк при pH 2.0-2.5, цинкът се екстрахира над 98% (Heng et al., 1986). Рафинатът след второто екстракционно стъпало се връща към излужващия етап. За да се предотврати преминаването на примеси към електролита, набогатената органична фаза преминава през няколко промивни стъпала, където контактува с цинков сулфатен разтвор и след това се реекстрахира в две реекстракционни стъпала с беден електролит. Богатият реекстракционен разтвор се пропуска през две адсорбционни кули за отделяне на увлечената органика и се изпраща директно към електролизата. Технологичната схема на процеса в Espanola de Zinc е показана на Фиг. 2, а конфигурацията на течно-екстракционната верига – на Фиг. 3.



Фиг. 2. Схема на процеса в Espanola del Zinc за извличане на цинк (адаптирано от Heng et al., 1986)



Фиг. 3. Конфигурация на SX веригата на Espanola de Zinc (адаптирано от Cole and Sole, 2003)

Въпреки, че D2EHPA е ефективен екстрактант за цинк от киселинни разтвори, тя притежава много по-висок афинитет към фери-йоните, отколкото към цинка и веднъж екстрахирано фери-желязото се реекстрахира изключително трудно. Ето защо в технологичната схема на процеса в Espanola de Zinc е включена отделна верига за реекстрахиране на желязото със солна киселина, с което се предотвратява непрекъснатото му натрупване в цикъла (Monhemius, 1994). Полученият от регенерацията разтвор на железен трихлорид се екстрахира с помощта на 50% v/v TBP и в същото време се регенерира солната киселина. Желязо-хлоридният комплекс се реекстрахира от органичната фаза с вода в едно стъпало. Втората екстракционна верига по-късно е премахната поради пониското съдържание на желязо в използваните суровини.

Преработване на Велц оксиди

Велц оксидите се генерират при пирометалургичното третиране на различни вторични материали във Велц

печи. Характерно за получените оксиди е високото съдържание на хлориди и флуориди, което затруднява тяхната преработка по конвенционалната технология. Възможно решение на този проблем е използването на течната екстракция като етап за пречистване на разтворите (Garcia et al., 2000).

MZP технологията е успешно приложена за третиране на непромити Велц оксиди в Portovesme, Сардиния, Италия през 2013 г. за увеличаване на капацитета на съществуващата рафинерия, произвеждайки допълнително количество от 52500 тона на година SHG цинк (Diaz et al., 2014). Процесът се състои от три екстракционни стъпала, три промивни стъпала и две реекстракционни стъпала с използване на катионен екстрактант D2EHPA. Полученият богат електролит се смесва с очистен разтвор от класическия RLE процес за получаване на цинкови катоди чрез електролиза. Това е пример за интегриране на MZP процеса в конвенционален завод за производство на цинк.

MZP технологията за третиране на непромити Велц оксиди (вторични оксидни материали) е намерила приложение и в пуснатия в експлоатация през 2014 г. завод Horsehead Zinc, Mooresboro, САЩ, който е с производителност от 140000 тона на година SHG цинк (Diaz et al., 2014).

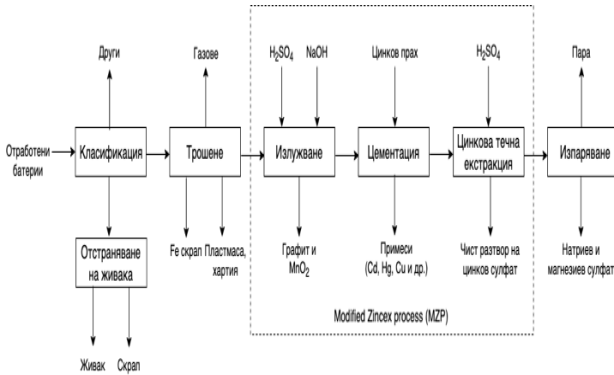
През 2010 г. в съществуващата цинкова рафинерия Akita Zinc, Япония, собственост на Akita Zinc Co., е интегриран MZP завод за извличане на цинк от Велц оксиди с годишна производителност на SHG цинк от 20 000 тона (Diaz et al., 2010). Това е първият завод в света, при който като изходна суровина се използват само Велц оксиди.

Преработване на отработени батерии

Процес за извличане на цинк от отработени цинково-манганови батерии с използване на течна екстракция е тестван в Швейцария през 1988 г. Първоначално изследванията се провеждат с екстрактант D2EHPA, за да се екстрахират цинкът и манганът, които след това се разделят чрез реекстракция. Изследванията в малък мащаб са успешни, но в пилотен мащаб непрекъснатата работа на процеса се оказва проблемна, поради необходимостта от строг контрол на рН. Понижаването на рН се балансира чрез неутрализация, но в този случай се генерират големи количества отпадни продукти, които трябва да се депонират. Това налага замяната на D2EHPA с друг екстрактант - CYANEX 301, като механизмът на цинкова екстракция е същият (катионообменен). И при двата реагента екстракцията е свързана със значително понижение на рН, особено при високи концентрации на разтворените метали. С използване на CYANEX 301 цинкът се екстрахира в органичната фаза при много ниски стойности на рН и неутрализация не е необходима. Манганът се екстрахира при рН над 2, затова екстрактантът е подходящ за това разделяне. Тъй като реекстракцията на мед и тривалентно желязо от CYANEX 301 е много трудна, същите трябва да са отделени предварително от храняващите разтвори (Steiner et al., 1990).

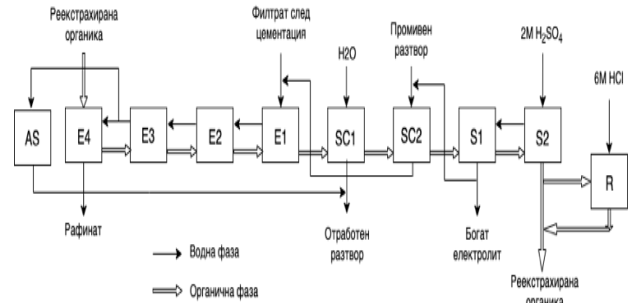
Първото комерсиално приложение на MZP процеса е през 1997 година, когато в близост до Барселона е пуснат

завод за третиране на 2800 тона на година отработени батерии (Martin et al., 2002). Целта на преработката е извличане на цинк и манган и получаване на чист разтвор на цинков сулфат от захранващия излужващ разтвор, съдържащ високи нива на примеси. Процесът се състои от предварителна подготовка, включваща класификация, трошене, отстраняване на хартиени, пластмасови и железни компоненти, при което се получава цинково-манганов прах, който след това се излужва с разтвор на сярна киселина при pH 1.8 – 2.2. На Фиг. 4 е представена схема на процеса за третиране на отработени батерии.



Фиг. 4. Схема на завода за третиране на отработени батерии (адаптирано от Martin et al., 2000)

Полученият след излужване набогатен разтвор се третира с калиева основа за преципитация на феро-желязо след което се подлага на цементация с цинков прах за отстраняване на някои примеси – мед, кадмий, живак, никел, кобалт. Полученият филтрат след цементацията е захранващ разтвор за цинковата течна екстракция. Цинкът се екстрахира с 15% v/v D2EHPA в три екстракционни стъпала, при което концентрацията му от 25 g/l се редуцира до 7 g/l в рафината. При концентрация на хлориди до 30 g/l, цинкът в разтвора е под формата на Zn^{2+} и използването на катионен екстрактант гарантира, че няма да се екстрахират хлориди заедно с цинка. По-голямата част от рафината се връща към излужването, с изключение на малка част (около 10%), от която цинкът се екстрахира в четвърто екстракционно стъпало с контрол на pH около 2 за максимално извличане. Отделянето на част от рафината има за цел да се ограничи натрупването на алкални елементи във веригата. Набогатената органична фаза се промива в две стъпала, като при първото се използва вода, за да се отстранят увлечените хлориди, а при второто - богат електролит, за отделяне на ко-екстрахираните калций и магнезий. Промитата органична фаза се реекстрахира с $2M H_2SO_4$, продуцирайки богат електролит, съдържащ 140 g/l Zn. Част от реекстрахираната органична фаза отново се регенерира с 6 M HCl, за да се предотврати натрупването на желязо. Поради малкия мащаб на работа, този процес не е икономически рентабилен и през 2000 година заводът преустановява работа. Течно-екстракционната верига е представена схематично на Фиг. 5.



Фиг. 5. Конфигурация на SX веригата в завод за третиране на отработени батерии (адаптирано от Cole and Sole, 2003)

Заклучение

Процесът на пречистване е един от най-важните процеси в хидрометалургията на цинка. Получаването на чист електролит има огромно значение, тъй като от това зависи ефективността на процеса, неговото усъвършенстване и интензифициране. Особено вредно влияние върху електролизата на цинка оказват по-електроположителните от него примеси, които се намират в електролита. Това налага разтворите, получени от излужване на различни първични и вторични източници да се подлагат на пречистване. Този процес става особено актуален поради обедняването на суровините и преработката на комплексни концентрати, оксидни руди и остатъци, получени при традиционните металургични производства на основните метали - цинк, мед, олово.

Напоследък, като алтернатива на конвенционалния подход за пречистване на разтворите все по-голямо приложение намира процесът на течна екстракция, който е много ефективен за третиране на разтвори, получени при сярнокиселинно, хлоридно, амонячно излужване и биоизлужване на нестандартни и вторични цинк-съдържащи източници. Основните предимства на течната екстракция за разделяне и пречистване на разтворите са следните: възможност да се третират разтвори с концентрации на цинк, вариращи в широки граници; бързи екстракционни и реекстракционни кинетики; висока степен на разделяне на металните йони; възможност за провеждане на непрекъснат процес в затворена система; отсъствие на етапи на утаяване и филтруване.

Литература

- Cole, P. M., K. C. Sole. 2003. Zinc solvent extraction in the process industries. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 24(2), 91–137.
- Deep, A., J. M. R. de Carvalho. 2008. Review on the recent developments in the solvent extraction of zinc. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26(4), 375–404.
- Diaz, G., A. B. Mejias, D. Martin, F. Cubeddu. 2014. Zincex technology: recent industrial operations. *Proceedings of Hydrometallurgy*, 1.
- Diaz, G., C. Frias, C. Onoberhie, F. Sanchez, D. Martin. 2010. Improving zinc smelter profitability. Is secondary zinc the solution? Use Zincex solvent extraction. *Proceedings of Pb-Zn 2010 International symposium on lead and zinc processing*.

- Díaz, G., D. Martín. 1994. Modified Zincex process: The clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment. *Resources, Conservation and Recycling*, 10(1-2), 43-57.
- Filippou, D. 2004. Innovative hydrometallurgical processes for the primary processing of zinc. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 25(3), 205–252.
- García, M., A. Mejías, D. Martín, G. Díaz. 2000. Upcoming zinc mine projects: The key for success is Zincex solvent extraction. *Lead-Zinc 2000*, 751–762.
- Heng, R., R. Lehmann, D. J. Garcia. 1986. Zinc recovery from hydrometallurgical zinc processing residues by solvent extraction. *Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC'86*, 2, 613-619.
- Hughes, S., R. Matuszewicz, M. A. Reuter, D. Sherrington. 2007. Ausmelt - Extracting value from EAF Dust. In *Proceedings EMC*, 3, 1993-1208.
- Lupi, C., M. Cavallini, A. Ferone, D. Pilone, P. P. Milella, R. Mussapi. 1999. Hydrometallurgical way to recover zinc and lead from EAF dusts. *EPD Congress 1999*, 621-629.
- Martín, D., G. Díaz, M. García, F. Sánchez. 2002. Extending zinc production possibilities through solvent extraction. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 102(8), 463-467.
- Monhemius, A. J. 1994. Recent advances in the use of solvent extraction in hydrometallurgy. *Bulletin Chemical Technology Macedonia*, 13, 7-12.
- Steiner, L., X. Miaolin, S. Hartland. 1990. Recovery of zinc and manganese from waste batteries by liquid-liquid extraction. *Solvent extraction; Sekine, T. (Ed.); Elsevier*, 1175–1180.
- Tsakiridis, P. E., P. Oustadakis, A. Katsiapi, A. Agatzini-Leonardou. 2010. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 8-14.