

РАЗРАБОТВАНЕ НА ТЕХНОЛОГИЧНА СХЕМА НА ПИЛОТЕН ХИДРОМЕТАЛУРГИЧЕН ЗАВОД ЗА ИЗВЛИЧАНЕ НА МЕД И БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ ОТ МЕТАЛУРГИЧНИ ОТПАДЪЦИ

Тодор Ангелов¹, Иванка Вълчанова², Александър Цеков²

¹Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“, 1700 София

²Ионтех 2000 АД, България, София, ул. Фредерик Жолио Кюри 20, ет.15, ivanka.valchanova@gmail.com

РЕЗЮМЕ. Разработването на пълната технологична схема за хидрометалургично извличане на мед и благородни метали от различни металургични отпадъци ще бъде предмет на пилотен тест в края на 2016 година. Пилотният тест ще включва третиране на отпадъците в напълно интегриран, специално конструиран пилотен завод, който да потвърди, че подобни материали могат да бъдат излужвани в подходящата среда и че течна-екстракционните и преципитационните системи могат да бъдат използвани за извличането на мед и благородни метали под формата на търговски продукти. Изходните суровини, които ще бъдат третирани включват отпадни материали, генерирани от галванични цехове, заводи за метални покрития и метални рафинерии като металургични шлаки и прахове, утайки от мокрото обезпрашаване на изгорели газове, както и някои остатъци, получени при процесите на топене. Избраният за пилотния завод технологичен процес включва окислително излужване под налягане на омокрените/смлените отпадъци, конвенционална твърдо-течна сепарация на излужващата суспензия с помощта на високопроизводителна филтър-преса, медна течна екстракция и електролиза и извличане на благородните метали като сплав Доре чрез излужване, цементиация с цинков прах и топене. Основните цели на пилотния тест ще бъдат тестването и демонстрирането на химизма и третирането на металургичните отпадъци в рамките на продължителен период от време, както и получаването на комерсиални крайни продукти. Настоящата работа включва преглед на предложената технологична схема и техническите характеристики на използваните процеси, и оценка на потенциала за производство на висококачествени продукти на мед и благородни метали от отпадни материали.

Ключови думи: металургични отпадъци, мед, благородни метали, излужване, течна екстракция, преципитация

DEVELOPMENT OF HYDROMETALLURGICAL PILOT PLANT PROCESS FLOWSHEET FOR COPPER AND PRECIOUS METALS RECOVERY FROM METALLURGICAL WASTES

Todor Angelov¹, Ivanka Valchanova², Alexander Tsekov²

¹University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Department of Mineral Processing and Recycling, 1700 Sofia

²Iontech 2000 JSC, 20 Frederik Joliot Curie str., fl.15, 1113 Sofia, Bulgaria, e-mail: ivanka.valchanova@gmail.com

ABSTRACT. The complete process flowsheet for hydrometallurgical copper and precious metals recovery from different metallurgical wastes will be the subject of a pilot plant test at the end of 2016. This pilot plant will treat the wastes through a fully integrated, custom built pilot plant with the major focus to confirm that these materials could be leached in an appropriate media and that the solvent extraction and zinc dust precipitation systems could be used to recover copper and precious as commercial products. The target waste materials will be those produced by electroplating shops, metal finishers and metal refineries like metallurgical slags and dusts, sludges from the wet dedusting of burned gases, and melting losses. The process selected for the pilot plant involves oxidative pressure leaching of the milled/wetted waste, conventional solid/liquid separation of the leach slurry in high rate filter press, copper solvent extraction and electrowinning, and recovery of precious metals as a Dore bullion product via leaching, zinc dust cementation and smelting. The pilot plant test goal will be to test and demonstrate the chemistry and processing of the metallurgical wastes over an extended period and to produce final products for evaluation and commercial sampling. The purpose of this paper is to review the proposed process flowsheet and characteristics of the processes used, and to comment on the potential to produce high quality copper and precious metals products from waste materials.

Keywords: metallurgical wastes, copper, precious metals, leaching, solvent extraction, precipitation

Въведение

От металургичните производства се получават отпадни, мед-съдържащи продукти, включващи значителни съдържания на съпътстващи полезни компоненти. Такива са медни кекове от оловно-цинковите комбинати, оловни прахове от медодобивните, също и отпадни материали, генерирани от галванични цехове, заводи за метални покрития и метални рафинерии като металургични шлаки и прахове, утайки от мокрото обезпрашаване на изгорели газове, както и някои остатъци, получени при процесите на топене.

Съдържанието в тези материали на значителни количества основно мед, както и наличието на благородни метали, в голяма степен усложнява комплексното им усвояване по традиционни металургични схеми. С цел намиране на ефективен начин за преработка на металургичните отпадъци е разработена схема за пилотен хидрометалургичен завод, включваща: излужване на медта и благородните метали; течна-екстракционно концентриране; електрохимично отлагане на медта под формата на медни катоди; цементиране и топене на благородните метали до получаване на златно-сребърен концентрат. Тъй като извличането на медта и трудностите

при разделянето и от други нежелани метали, се определят от ефективността и селективността на използваните процеси, за извличането на медта са предвидени два основни процеса - сяроокисело и амонячно излужване (Silva et al, 2005), в зависимост от формата на медта в материала, последвани от киселинна и амонячна течни екстракции.

Целта на този пилотен проект е да се оцени и потвърди в по-голям мащаб хидрометалургичната схема за извличане на мед и благородни метали от отпадни материали и да се съберат допълнителни данни за по-нататъшно комерсиализиране на процеса.

Преглед/сравнение на техниките за преработване на металургични отпадъци

Основните възможности за третиране на металургичните отпадъци включват пирометалургични, хидрометалургични, физикомеханични и физикохимични техники (Rao, 2006).

Пирометалургичните техники включват топене на отпадъците в специални реактори, при което се получават шлака, сплав и пепели с различно съдържание на тежки метали (Quality in Non-ferrous Pyrometallurgy, 1995). Флотацията представлява физикохимична техника за третиране, включваща селективно обогатяване на ценните компоненти. Това е процес на взаимодействие между три фази, който зависи от много фактори – флотационни реагенти, рН, размер на частиците, плътност на пулпа и други (Shean et al., 2011). Използва се за разделяне на полиметални сулфидни материали, при което се получават три фракции: концентрат, междинен продукт и отпадък. Електромагнитната сепарация (Eddy Current Separation) представлява физикомеханична техника за третиране, при която на основата на разликата в електропроводимостта на минералните частици, материалът се разделя на следните фракции: магнитна фракция, фракция на цветни метали и неметална фракция. Този процес се използва за извличане на цветни метали от твърди отпадъци и също за разделяне на редица цветни метали един от друг (Dalmijn, 1990). Хидрометалургичните техники за третиране на металургични отпадъци се основават на излужване в киселинни или алкални разтвори, последвано от селективно отделяне на металите от тези разтвори с помощта на течено-екстракционни, йонообменни, електрохимични или преципитационни методи (Canterford, 1985; Cooper et al, 1995). По-долу е направен преглед и сравнение по няколко показателя на основните техники за преработване на металургични отпадъци.

Ефективност на рециклиране

Хидрометалургичното третиране на металургични отпадъци предлага много висока ефективност на рециклиране, дължаща се на комбинацията от процеси на излужване в различни среди, използването на високи температури и налягания, и изключително селективните процеси на течна екстракция и електролиза. Всичко това позволява третирането на различни отпадъци, достигане

на много висока степен на извличане и получаване на крайни продукти с високо качество.

При пирометалургичните техники, флотацията и електромагнитната сепарация ефективността на рециклиране не е толкова висока, тъй като при първите се получават технически метал (съдържащ голямо количество примеси) и шлака, която концентрира скалните примеси и пепелта от горивото, а при останалите - продукти, които задължително изискват по-нататъшна преработка.

Въздействие върху околната среда

Хидрометалургичното третиране на металургични отпадъци има минимално въздействие върху околната среда, дължащо се на:

- Незначителни количества на прахови и газообразни емисии, които лесно се минимизират, улавят и пречистват;
- Лесен контрол на течните потоци и работа в затворен цикъл;
- Възможност за третиране (оползотворяване и обезвреждане) на отпадни материали, които в повечето случаи са класифицирани като опасни за околната среда;
- Генериране на остатъци след излужването, които могат да се рециклират или използват за други цели.

В същото време при другите техники в повечето случаи се продуцират големи количества токсични газове, прахови емисии и твърди отпадъци (Canterford, 1985; Liew, 2008).

Възможност за третиране на различни суровини

Хидрометалургичните процеси дават възможност за третиране на различни по химичен и фазов състав, съдържание и форма на металите, металургични отпадъци. Пирометалургичните процеси също позволяват третиране на различни отпадъци, но при ниски съдържания на метали в тях, процесът е икономически неефективен (Pavez et al., 2004). Флотационните процеси се използват единствено за третиране на сулфидни материали (Barnes et al, 1993; Simon et al., 2013), а електромагнитната сепарация – на материали, в които ценните компоненти са в метална форма.

Ниска консумация на енергия

Основна алтернатива на хидрометалургичното третиране на металургични отпадъци по този показател е електромагнитната сепарация (Dalmijn, 1990), но нейното прилагане не води до получаване на краен продукт. Пирометалургичният метод изисква много повече енергия на единица продукция, в сравнение с хидрометалургичния метод. Хидрометалургичното третиране работи при сравнително ниски температури, сравнени с температури от 1000-1500 °C, които са типични за пирометалургията (Peasey et al, 2004; Liew, 2008; Marsden, 2008). Освен това много от топлината, отделена пирометалургичното третиране е трудно или невъзможно да се възвърне. При флотацията консумацията на енергия е висока, най-вече поради необходимостта от предварителна подготовка на материала – натрошаване, смилане.

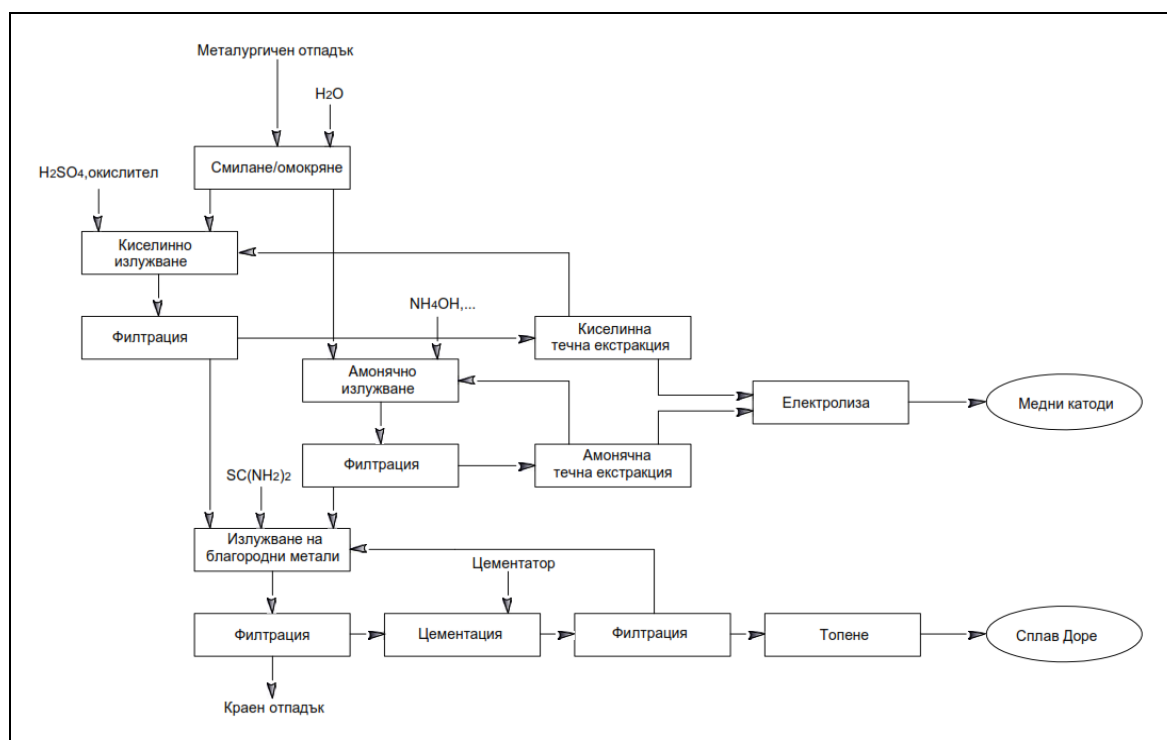
Технологична схема

Пълната технологична схема за хидрометалургично извличане на мед и благородни метали от различни металургични отпадъци, представена на Фигура 1, включва следните последователни операции:

- **Агитационно/автоклавно излужване на мед** – разтваряне на металургичните отпадъци с киселинен или амонячен разтвор в агитационни съдове с възможност за работа при нормални и високи температури и налягания. По време на излужването, медта от материала преминава във воден разтвор, който се нарича набогатен излужващ разтвор, а златото и среброто се концентрират в твърдия остатък.
- **Течна екстракция на мед** – селективен към медта органичен реагент, наричан екстрактант се разтваря в органичен разтворител и се смесва с набогатения излужващ разтвор, получен при процеса на

агитационно/автоклавно излужване. Екстрактантът извлича медта от разтворите и го трансферира в органичната фаза. Разтвор на сярна киселина (беден електролит от електролизата) се смесва с органичната фаза, при което медта нея преминават във воден разтвор, представляващ богат електролит, готов за процеса на електролиза.

- **Електролиза на мед** – електролиза на богатия електролит, продуциран при процеса на течна екстракция, при което медните йони се отлагат върху катода и се получава краен продукт – медни катоди с чистота 99,999%.
- **Излужване, преципитация и топене** – за извличане на благородните метали и получаване на златно-сребърен продукт с високо качество – сплав Доре.



Фиг. 1. Технологична схема за хидрометалургично извличане на мед и благородни метали

Описание на използваните технологични процеси

Излужване

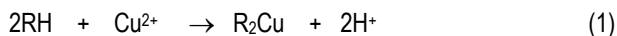
Предвидените за третиране отпадъци се подават във вибрационна мелница, където се смилат и омокрят до получаване на пастообразен продукт. Полученият продукт се подава чрез помпи към етапа на агитационно излужване, където в реактори се добавя сярна киселина в концентрация от 10 до 100 g/l за сярно-кисело разтваряне на металите, или разтвор на амоняк в концентрации до 60 g/l за амонячно разтваряне. Получената излужваща суспензия се подава в секцията за твърдо-течна сепарация, където с използване на филтърпреси се получават течна фаза, съдържаща разтворената мед, и

неразтворена твърда фаза, в която евентуално са концентрирани благородните метали и други ценни компоненти. Автоклавно излужване може да се провежда до температура 200°C, налягане – до 20 atm и с добавяне на окислителни, комплексиращи агенти и други.

Течна екстракция

Набогатените излужващи разтвори получени при процеса на агитационно/автоклавно излужване постъпват в смесителната камера на смесител-утаител, където контактуват с органичен екстрактант, разреден с разтворител - деароматизирана керосинова фракция. Несмесващите се органична и водна фаза образуват емулсия, осигуряваща изключително ефикасен повърхностен контакт, по време

на който екстрактанта извлича медта от набогатените излужващи разтвори чрез йонообменните реакции, показани по-долу:



за киселинната течна екстракция



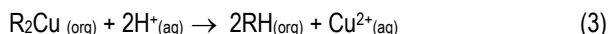
за амониачната течна екстракция

където: $RH_{(org)}$ е екстрактанта в органичната фаза;

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$ е медно-амониачен комплекс във водната фаза;

$R_2Cu_{(org)}$ е медно-екстрактантния комплекс в органичната фаза.

След това водно-органичната емулсия постъпва в утайтеля, където двете фази се разделят и всяка от тях през отделен преливник отива към следващото стъпало. Водната фаза, от която металите вече са извлечени и след като е преминала през екстракционна верига се връща към процеса на излужване. Преминавайки през промивно стъпало/а, набогатената с мед органика постъпва в реекстракционния смесител утайтел. В смесителната камера на реекстракционното стъпало набогатената органика контактува с реекстракционен разтвор, който всъщност е електролит, върнат от електролизното отделение. По време на контакта в смесителя електролита „сваля“ (отделя) медта от органичната фаза по следната реакция:



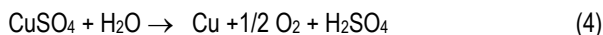
След това в утайтеля, реекстрахираната органика и електролита се разделят и органиката се връща към екстракционните стъпала, а набогатеният електролит се подава към електролизното отделение.

Конфигурацията на медната киселинна течна-екстракционна верига е 2Ex1Wx2S – 2 екстракционни, 1 промивно и 2 реекстракционни стъпала, докато конфигурацията на амониачната е 1Ex2Wx1S - 1 екстракционна, 2 промивни и 1 реекстракционна стъпала.

Електролиза

Основната цел на електролизното отделение е получаването на медни катоди с висока чистота при сравнително високи плътности на тока (250-300 A/m²) и чрез поддържане на добра ефективност по ток (над 90%). Набогатеният електролит, напускащ реекстракцията преминава през два отделни етапа на филтриране преди да постъпи в електролизното отделение, а именно: флотационни колони и електролитни филтри. Пречистеният вече богат електролит преминава през топлообменник, където се подгръва до определена температура, отива в резервоара за богат електролит и след това се подава към електролизните вани. Преминал през тях той постъпва в резервоара за беден електролит и оттам отново се връща към реекстракционното стъпало.

Когато електролита тече през електролизните вани, към анод-катодната електрическа верига се подава електрически ток и медта отлага върху катодните плоскости по следната реакция:



Извличане на благородните метали

Твърдият остатък, получен след извличането на медта се подава в агитационни реактори за разтваряне на благородните метали. Излужването се провежда с тиокарбамид в слабокисела среда в присъствие на окислител при следния състав на излужващите разтвори: 5-10 g/l тиокарбамид и 10 g/l H₂SO₄, както и 2-6 g/l Fe³⁺ като окислител. За стабилизиране на тиокарбамида се използва натриев метабисулфит. Основните параметри, които се наблюдават по време на процеса са pH и редукционния потенциал. Условието на излужване се определят от състава на използваната суровина. Получената суспензия се филтрува на филтър-преса и се изпраща за цементиация на разтворените благородни метали. Полученият преципитат накрая отива за топене в индукционна пещ до получаване на сплав Доре.

Суровини и крайни продукти

Металургичните отпадъци, които се предвижда да бъдат третирани в пилотния хидрометалургичен завод са представени в Таблица 1.

Таблица 1.

Наименование и код на отпадъците и съдържание на полезните компоненти

№	Наименование и код	Съдържание на полезни компоненти % (g/t)				
		Cu	Zn	Pb	(Au)	(Ag)
1	Прахове от електрофилтри 100603*	25%	9%	31%	40	140
2	Оловни прахове, 100603*	3%	8%	45%	1	120
3	Прахове от ръкавни филтри, 101009*	5%	55%	0%	0	0
4	Филтърни кекове, 110205*	45%	5%	5%	0	300
5	Галванични утайки, 10109*	15%	45%	0%	0	0
6	Металургични шлаки, 1010 03	27%	40%	0%	0	0

При хидрометалургичното третиране на металургични отпадъци се получават продукти с много високо качество:

Медни катоди, отговарящи на следните стандарти:

- ASTM B115-10: електролитни медни катоди (ASTM B115-10);
- ISO 197-1:1983: рафинирана мед (ISO 197-1:1983);
- BS EN 1978:1998: медни катоди, Cu Cath-1 (BS EN 1978:1998).

Медните катоди ще отговарят и на Copper Grade A, съгласно Лондонска метална борса - London Metal Exchange (LME) и съдържат минимум 99,99% Cu.

Златно-сребърен концентрат с високо качество (сплав Доре).

Заклучение

Основните цели на пилотния тест за хидрометалургично извличане на мед и благородни метали от различни металургични отпадъци, който ще бъде проведен в напълно интегриран, специално конструиран пилотен завод са представени по долу:

- Оптимизиране на операционните параметри на използваните процеси;
- Изучаване на ефектите от рециркулиране на процесните потоци и акумулирането на примеси за по-дълъг период от време - 6 месеца;
- Получаване на информация, необходима за проектиране на комерсиалния завод и за изготвяне на детайлна оценка на капиталните и операционните разходи;
- Тестване на контролните системи, операционните процедури и конструктивните материали;
- Оптимизиране на дизайна на оборудването;
- Добиване на практически опит и обучение на персонала;
- Получаване на достатъчно количество крайни продукти (катодна мед и златно-сребърен концентрат) които да бъдат напълно охарактеризирани.

Литература

ASTM B115-10: Electrolytic copper cathode; electrolytically refined and electrowon.

Barnes C.D., Lumsdaine J., O'Hare S.M., Copper converter slag treatment at Mount Isa Mines Limited, Mount Isa, Qld. In: *AusIMM Proceedings*, 298 (1), 1993, p. 31.

BS EN 1978:1998: Copper cathode, Cu Cath-1.

Canterford, J. H., *Winning metals with water*, 1985.

Cooper, W.C., Dreisinger D.B., *The principles and practice of leaching*, 1995.

Dalmijn, W. L., Practical applications of eddy current in the scrap recycling, In: *Second International Symposium Recycling of Metals and Eng. Materials*, 1990.

ISO 197-1:1983: Refined copper.

Liew, F.C., *TES-AMM Analysis*, 2008.

Marsden, J.O., *Energy efficiency and copper hydrometallurgy*, 2008.

Pavez, O., Rojas, F., Palacios, J., Sanchez, M. A review of copper pyrometallurgical slag utilization, *5th Waste Processing and Recycling Symposium*, CIM-MetSoc, 2004, 291-298.

Peacey, J., Guo, X.J., Robles, E., Copper Hydrometallurgy – Current Status, Preliminary Economics, Future Direction and Positioning versus Smelting, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2004, 560-568.

Quality in Non-ferrous Pyrometallurgy, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Quality in Non-Ferrous Pyrometallurgy*, 1995.

Rao, S. R., *Resource recovery and recycling from metallurgical wastes*, 2006.

Shean, B.J., Cilliers, J.J., A review of froth flotation control, *International Journal of Mineral Processing* 100(3): 2011, 57-71.

Silva, J.E., Soares, D., Paiva, A.P., Labrincha, J.A., Castro, F. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media, *Journal of Hazardous Materials B12*, 2005, 195 – 202.

Simon, F., Holm, O., Recovery of metals from waste, an example for the resource cycle, *World Resources Forum*, Davos, 2013.

Статията е препоръчана за публикуване от кат. "Обогатяване и рециклиране на суровини".