

## Анализ на нови технологични направления за преработка на цинкови концентрати

Пенчо Лесидренски <sup>1</sup>, Иван Груев <sup>2</sup>, Антоанета Симеонова <sup>3</sup>, Николай Денев <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София

<sup>4</sup> Технически университет, 1756 София

**РЕЗЮМЕ.** Конвенционалната хидрометалургична технология за екстракция на цинка от сулфидни концентрати има съществени недостатъци по отношение степента на извличане на цинка, генерираните отпадъци и други показатели. През последните години за оптимизиране на схемата са проведени теоретични и практически изследвания в две основни направления, които в различна степен са намерили и промишлена реализация:

Високотемпературен и висококиселинен вариант на "мокромато извличане", при които се повишава разтворимостта на цинковия ферит, но се повишава и концентрацията на желязо в разтворите и свързани с това сериозни затруднения в следващата очистка и филтруването на пулпата;

Промяна на фазовия състав по отношение на желязото в неразтворения остатък от извличането (получаваните кекове).

Разработени са до ниво на практическа реализация три варианта на технологично решение – т. нар. ярозитен, гьотитен и хематитен процеси. Все още в практиката на цинковата хидрометалургия няма еднозначен отговор за предпочитан избор на една от съвременните схеми.

В съобщението е представен сравнителен анализ на трите направления по отношение на предимства и недостатъци, като предпочитанията са в полза на "ярозитната" технология. Резултатите са актуални във връзка с предстоящата модернизация на цинковото производство в ОЦК АД гр. Кърджали.

### AN ANALYSIS OF NEW TECHNOLOGICAL DIRECTIONS FOR ZINC CONCENTRATE PROCESSING

**ABSTRACT.** The conventional hydro – metallurgic technology for zinc extraction from sulphide concentrates has considerable defects in terms of the level of zinc extraction, the generated waste and other indices. For the last several years theoretical and practical research in two basic directions has been carried out for improving the scheme. These directions have been industrially implemented to a different extent:

A variant of leaching prepared through high temperature and high acidity with the help of which the solubility of the zinc ferrite increases. However, the concentration of iron in the solutions also increases and serious difficulties appear in the next cleansing and in the pulp filtration;

A change in the phase composition in terms of iron in the insoluble remainder from the extracting processes (the cakes that are received).

Three variants of technological solution have been worked out to a level of practical implementation: the so-called jarosite, goethite and hematite processes. There is not a simple answer yet in the zinc metallurgy practice concerning a preference in the choice of one of the current schemes.

A comparative analysis of the three directions in terms of the advantages and disadvantages has been presented in the report. The preference is for the "jarosite" technology. The results are up-to-date and connected to the forthcoming modernisation of the zinc production in the Lead – Zinc Works Shareholders in the town of Kurdzhali.

Световният добив на цинк се реализира по два принципно различни метода:

- Електролитни цинкови заводи (Е) с прилагане на пържене на цинковите концентрати, хидрометалургични схеми на извличане и почистване на разтворите и електроекстракция на цинка като заключителна технологична операция;

- Пирометалургични цинкови заводи, главно на основата на Империял смелтинг-процеса с огнево рафиниране на цинка (ISF-RT).

Двете технологии са развити до нивото на изискванията за BAT - Best Available Techniques (NFM BREF 2001, German BAT 2000) по отношение на прилаганите решения на екологичните проблеми на производствата. В таблица 1 са съпоставени най-големите цинкови оператори в Европа с техните технологии и производствени капацитети (NFM BREF 2001).

Съществен технологичен проблем на заводите от първата група е съдържанието на желязо в преработваните цинкови концентрати, получаването в процеса на пържене на неразтворим при стандартни условия ферит (цинков ферит -  $ZnO \cdot Fe_2O_3$ ) и ниската степен на извличане на цинка.

От приведените в таблица 2 теоретични стойности на максимално извличане на цинка от угарките в зависимост от съдържанието на желязо в концентратите следва, че при т. нар. стандартна хидро-металургична технология може да се постигне високо извличане на цинка само при концентрати с много ниско съдържание на желязо (около и под 2-3 %). В нормалната производствена практика се използват концентрати с 6–7 % Fe, при което 10–15 % от цинка ще отива в неразтворения остатък от сяроукиселото извличане (цинковите или оловно-цинкови кекове). Получаваните кекове съдържат до 20 % Zn и около 25 % Fe, което налага тяхната преработка както поради икономически съображения, така и поради екологични изисквания.

Решаването на проблема за съдържащите желязо неразтворени остатъци от хидрометалургичното цинково производство се развива също в две технологични направления – пирометалургично и хидрометалургично. Доказано е, че електролитни цинкови заводи, без преработка на цинковите кекове, по отношение на пазарна икономика и екология нямат реална възможност за съществуване.

От действащите цинкови хидрометалургични производства, към категорията на технологиите, които включват Най-добри налични техники (NFM BREF 2001, German BAT 2000), се причисляват т. нар. "методи на високо-киселинно и

високо-температурно извличане на цинка" (ВКВТ-извличане). В промишлената практика тези методи се съчетават с прилагането на три технологични варианта на следващото отстраняване на желязото от цинковите сулфатни разтвори – т. нар. ярозитен, гьотитен и хематитен про-

цеси за утаяване на разтвореното от цинковите угарки желязо.

Първата основна операция в гьотитния метод е редукция на тривалентното желязо до двувалентно, чрез добавка на цинков концентрат в излишък.

Таблица 1.

Производители на цинк в Европа (по данни за 1994 г. – FF-LF/EIPPCB/NFM \_BREF\_FINAL, May 2001)

| Страна      | Компания                           | Местонахождение               | Процес      | Капацитет, т/год   |
|-------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------|--------------------|
| Белгия      | Union Miniere                      | Balen-Wezel                   | E           | 200 000            |
| Германия    | Ruhr-Zink                          | Datteln                       | E           | 96 000             |
|             | MIM Huttenwerke                    |                               |             |                    |
|             | Duisburg<br>Metaleurop Weser Zink  | Duisburg-Wanheim<br>Nordenham | ISP-RT<br>E | 100 000<br>130 000 |
| Испания     | Asturiana de Zinc                  | San Juan de Nieva             | E           | 320 000            |
| Франция     | Union Miniere France<br>Metaleurop |                               | E           | 220 000            |
|             |                                    |                               | ISP-RT      | 100 000            |
| Финландия   | Outokumpu Zinc Oy                  | Kokkola                       | E           | 175 000            |
| Италия      | Enirisorse                         | Porte Vesme (Sardegna)        | E           | 100 000            |
|             |                                    | Porte Vesme (Sardegna)        | ISP-RT      | 75 000             |
| Норвегия    | Norzink                            |                               | E           | 140 000            |
| Нидерландия | Budelco (Pasmenco)                 | Budel-Dorplein                | E           | 210 000            |
| Англия      | Britania Zinc<br>(MIM Holding)     | Avonmounth                    | ISP-RT      | 105 000            |

Таблица 2.

Теоретична зависимост на извличането на цинка ( $\alpha_{Zn}$ , %) от съдържанието на желязо в преработваните концентрати

| Съдържание на желязо в концентратите, % | Извличане на цинка,<br>$\alpha_{Zn}$ , % |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| 2                                       | 97,5                                     |
| 4                                       | 95,0                                     |
| 6                                       | 92,5                                     |
| 8                                       | 90,0                                     |
| 10                                      | 87,5                                     |

Втората операция е неутрализация до pH ~ 2,0 на остатъчната сярна киселина в разтвора от предишната операция. Извършва се с угарка или долен слив на неутрален съгстител (ДСНС). Третата основна операция е утаяването на желязото като гьотит, което се извършва при температура 90 – 95 °C при продухване на разтвора с фино диспергиран въздух.

Хематитният метод за утаяване на желязото от разтворите след ВКВТ-извличане позволява да се постигне една безотпадъчна хидрометалургична технология за преработване на цинковите концентрати. Получаваните хематитни утайки са богати на желязо и могат да се преработват в черната металургия, а всички други полупродукти на производството вече се преработват за извличане на цветните метали. Неутралното извличане на угарката, ВКВТ-извличане на ДСНС, редукцията на желязото и предварителната неутрализация не се отличават по същество от аналогичните операции в описаните вече технологични схеми. Втората неутрализация се извършва с минимален излишък на угарка, за да хидролизират алуминият, арсенът, антимонът, медта и останалото нередуцирано желязо. Хематитният метод за утаяване на желязото е съпроводен с по-големи капитални вложения и експлоатационни разходи в сравнение с

ярозитния и гьотитния методи, но отпада проблемът за деполирането на кека. Хематитният метод е внедрен в завода "Дателн"- Германия. Той е интегриран в технологичната схема, по която преди време желязото е утаявано първоначално като ярозит, а след това като гьотит.

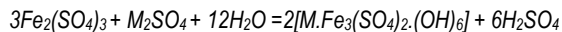
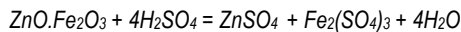
Ярозитният процес намира най-широко приложение в практиката на цинковата хидрометалургия. Той е в основата на извършващата се модернизация на цинково производство в ОЦК АД гр. Кърджали. По тези причини ще разгледаме по-подробно неговата химическа същност и специфични особености.

Започва развитието си от 1960 г. в Norzink A.S. – Норвегия, Asturiana de Zinc S.A. – Испания (1964 г.) и Electrolytic Zinc Company of Australasia Ltd. – Австралия (1965 г.). След 1980 г. технологията се очертава като най-широко прилагания процес за отстраняване на желязото от цинково сулфатните разтвори (таблица 1).

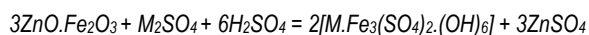
Ярозитната технология се заключава в извличане на цинковите ферити (след неутралния стадий на извличане) при условията на ВКВТ-извличане (над 60 г/л  $H_2SO_4$  и 90 °C) и последващо утаяване на желязото като ярозит. С оглед протичане на утаяването на желязото е нужно да се понижи киселинността и да се повиши температурата над 90 °C, като се добавят един или повече реагенти за доставяне на необ-

ходимите йони за формиране на ярозитите. Най-често използваните на практика реагенти са  $NH_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ . На фигура 1 са представени областите на стабилност на различните твърди съдържащи желязо съединения в системата "желязо – сяра – кислород" (Babcan, 1971).

Формирането на ярозитите се представя със следните основни реакции:



или със сумарната реакция:



Има различни типове ярозити. Най-често  $M = Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  – съответно натриеви, калиеви или амониеви ярозити. По-рядко "M" може да бъде още  $H_3O^+$  (хидроксониев ярозит),  $1/2Pb$  (плумбоярозит),  $1/2Hg$ ,  $Rb$ ,  $Ag$ . Ярозитите могат да включват в структурата си още следи от йони на тежки метали, като тези на  $Cu$ ,  $Cr$ ,  $Co$ ,  $As$  и др.

В производствената практиката се прилагат различни технологични схеми – с една или две степени на ВТБК-извличане, без или с междинна неутрализация с угарка, следвани от една или две степени на ярозитно утаяване, без или с междинно промиване на утайките (F.J. Tamargo at all, Oct. 20-23). Специфичен вариант на ярозитна технология се прилага от Outokumpu Zinc Oy (F.J. Tamargo at all, Oct. 20-23; E. Uusipaavaniemi at all, Oct. 20-23), където извличането на феритите и утаяването на ярозитите се извършва едновременно в един стадий.

В практиката на отделните заводи има варианти на дву- и едностадийни схеми с въведени редица допълнителни процеси към тях, с които се цели да се повишат технико-икономическите показатели.

При неутрализацията на киселината, която се съдържа в разтвора след ВКВТ-извличане, се разтваря само 90 % от цинка на добавената угарка. Затова, за да се понижи съдържанието на цинк в ярозитния кек, в някои заводи киселината в разтвора след ВКВТ-извличане се неутрализира предварително с угарка до съдържание на сярна киселина 10 – 20 г/л. Неразтвореният остатък от тази операция се отделя в състител и се подава заедно с долния слой на неутралния състител за ВКВТ-извличане на цинка от излишния окис и ферита. При връщането му в процеса степента на извличане на оловото и среброто нараства и количеството на ярозитния кек намалява.

Друга възможност за увеличаване на степента на извличане на цинка, медта и кадмия дава включването

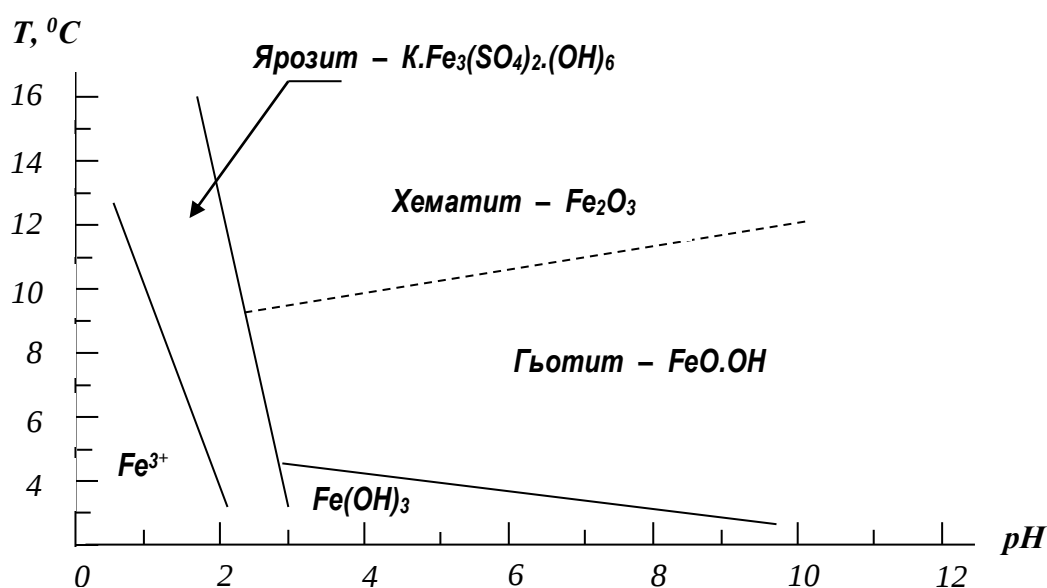
на ВКВТ-промиване на ярозитната утайка, като полученият при това разтвор се присъединява към разтвора от ВКВТ-извличане на ДСНС или угарката. С тази операция извличането на цинка се повишава с 1,5–2,5 %.

В практиката се използват дву- и едностадийни схеми. Съпоставени са шест модификации на тези варианти (G. Stentveit, 1980). Оптималният по икономически показатели вариант се определя не само от степента на извличане на металите, но и от състава на угарката и от необходимите съоръжения. Анализът на развитието и приложението на ярозитния процес показва, че схемите, при които веднага след или едновременно с ВКВТ-извличане, желязото се утаява като ярозит и в резултат на това се получава оловно-сребърно-ярозитен кек, изискват по-малко капитални вложения. Тези схеми са технологически и икономически най-подходящият вариант, когато колективният кек може да се включи в шихтата на оловното производство.

Сравнителна характеристика на трите прилагани метода за утаяване на желязото след ВКВТ-извличане по отношение на получаваните продукти (гъотитни, хематитни и ярозитни утайки или кекове) е показана в таблица 3.

## Изводи

- Технологиите на ВКВТ-извличане получават широко развитие през периода 1970 – 1980 г., когато са пуснати около 20 новоизградени, реконструирани или променили технологията си електролитни цинкови заводи (V. Arragui at all, 1980; T. Davey at all, 1979-81). От произвеждания в тези модернизиран заводи над 1,5 мил. тона цинк годишно, около 71 % е продукт на технологии с ярозитно утаяване на желязото, 10 % – на технологични схеми с утаяване на желязото като гъотит, 6 % – на технологии с прилагане на хематитния процес и само 13 % от общо произвеждания цинк се добива по стандартната технология без разтваряне на цинковите ферити или по неоповестени технологични схеми.
- Широкото прилагане на ярозитна технология в цинковата хидрометалургия се основава на следните по-важни предимства (T. Davey at all, 1979-81):
  - относително евтин процес;
  - осигурява висока степен на извличане на цинка;
  - сравнително опростена технология и стандартно оборудване;
  - относително лесна за управление и контрол технология;
  - възможност за комбиниране с процеси за извличане на оловото и среброто, съдържащи се в преработваните концентрати.
- Ярозитните утайки са в категорията на опасните промишлени отпадъци, което налага специални мерки за третиране (стабилизация на утайките) преди тяхното депониране.



Фиг. 1. Области на стабилност на различните компоненти в системата Fe – S – O в зависимост от температурата и pH (по данни на J. Babcan 1971)

Таблица 3.

Цинкови заводи с високотемпературна и висококиселинна технология на мокро извличане и с прилагане на ярозитен, гьотитен или хематитен процеси в производствената схема

| №   | Фирма – цинков завод                               | Капацитет (хил.т /год.) | Година на пускане | Обработка на утайките                                     |
|-----|----------------------------------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1   | 2                                                  | 3                       | 4                 | 5                                                         |
| 1.  | Asturiana de Zink S.A., Испания                    | 460,0                   | 1965              | Na-ярозит, стабилизиране с вар и цимент (Jarofix)         |
| 2.  | Canadian Electrolytic Zinc, Канада                 | 205,0                   | 1980              | Na-ярозит, стабилизиране с вар и цимент (Jarofix)         |
| 3.  | Met Mex Penoles, Мексико                           | 100,0<br>130,0          |                   | Na-ярозит, стабилизация с вар (Jarochaux)                 |
| 4.  | Porto Vesme, Италия                                | 175,0                   | 1985              | Парагьотит, химическа стабилизация с вар ("Ecotec")       |
| 5.  | Norzinc AS, Норвегия                               | 85,0                    | 1964              | Ярозит, подземно депониране                               |
| 6.  | Compagnie Royale Asturienne des Mines, Франция     | 120,0                   | н.д.              | н.д.                                                      |
| 7.  | Hemijaska Industria Zorka, Югославия               | 30,0                    | н.д.              | н.д.                                                      |
| 8.  | Outkumpu Oy, Kokkola, Финландия                    | 160,0                   | 1973              | Na-ярозит, без стабилизация, шламохранилище               |
| 9.  | Metaleurop Weser Zink GmbH, Nordenham, Германия    | 130,0                   | 1974              | NH <sub>4</sub> -ярозит, без стабилизация, шламохранилище |
| 10. | Espanola de Zinc, Испания                          | н.д.                    | н.д.              | Ярозит (н. д. какъв), без стабилизация, шламохранилище    |
| 11. | Falconbridge, Канада (Kidd Creek Zinc Plant)       | н.д.                    | н.д.              | Ярозит, нестабилизиран, хвостохранилище <sup>1/</sup>     |
| 12. | Kidd Creek Zinc Plant, (Falconbridge Ltd.), Канада | 141,0                   | 1972              | Na-ярозит, без стабилизация, шламохранилище               |
| 13. | Texasgulf, Канада                                  | н.д.                    | н.д.              | Ярозит                                                    |
| 14. | Societe de Prayon, Белгия                          | 60,0                    | н.д.              | Ярозит                                                    |

|                                                                                                  |                                                                                       |                         |                                        |                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 15.                                                                                              | IMMSA, Мексико                                                                        | н.д.                    | н.д.                                   | Ярозит, нестабилизиран, шламохранилище                       |
| 16.                                                                                              | Paraibuna, Бразилия                                                                   | н.д.                    | н.д.                                   | Ярозит, нестабилизиран, шламохранилище                       |
| 17.                                                                                              | CMM, Бразилия                                                                         | н.д.                    | н.д.                                   | Ярозит, нестабилизиран, шламохранилище                       |
| 18.                                                                                              | Sulfacid, Аржентина                                                                   | 30,0                    | н.д.                                   | Ярозит, нестабилизиран, шламохранилище                       |
| 19.                                                                                              | Cajamarquilla, Перу                                                                   | н.д.                    | н.д.                                   | Ярозит, нестабилизиран, шламохранилище                       |
| 20.                                                                                              | Plasminco Metals EZ (PMEZ), Hobart, Тасмания                                          | 200,0                   | 1971                                   | от 1991г: NH <sub>4</sub> -ярозит, без стабилизация          |
| 21.                                                                                              | Electrolitic Zinc Co. of Asia Ltd., Австралия                                         | 210,0                   | 1965                                   | н.д.                                                         |
| 22.                                                                                              | Toho Zinc, Япония                                                                     | 120,0                   | н.д.                                   | н.д.                                                         |
| 23.                                                                                              | Kamioka, Япония                                                                       | н.д.                    | н.д.                                   | Ярозит, стабилизирани с цимент, депониран рудник             |
| 24.                                                                                              | Korea Zinc, Южна Корея                                                                | 50,0<br>215,0 (1995 г.) | 1978<br>1986                           | Ярозит, гьотит                                               |
| 25.                                                                                              | Sukro, Южна Корея                                                                     | н.д.                    | н.д.                                   | Ярозит, нестабилизиран, шламохранилище                       |
| 26.                                                                                              | Hinrustan Zinc Ltd, Debari, Индия                                                     | 49,0                    | 1977                                   | NH <sub>4</sub> -ярозит, стабилизирани с вар, шламохранилище |
| 27.                                                                                              | Vizag, Индия                                                                          | н.д.                    | н.д.                                   | Ярозит, нестабилизиран, шламохранилище                       |
| 28.                                                                                              | Binani, Индия                                                                         | н.д.                    | н.д.                                   | Ярозит, нестабилизиран, шламохранилище                       |
| 29.                                                                                              | Hudson Bay, Канада                                                                    | н.д.                    | н.д.                                   | Автоклав, смес ярозит, хематит, шламохранилище               |
| 30.                                                                                              | Onsan, Южна Корея                                                                     | н.д.                    | н.д.                                   | Гьотит- преработка Siros melt-процес                         |
| 31.                                                                                              | UM-Balen, Белгия<br>UM-Auby, Сев. Франция<br>UM-Overpelt, Белгия<br>UM-Viviez, Белгия | Общо 455,0<br>-<br>-    | 1973<br>1987<br>1974-1991<br>1977-1987 | Гьотит, без стабилизация, шламохранилище                     |
| 32.                                                                                              | Zinc Corporation of South Africa (Zincor), ЮАР                                        | 100,0                   | 1975                                   | Парагьотит, без стабилизация                                 |
| 33.                                                                                              | Akita, Япония                                                                         | н.д.                    | н.д.                                   | Хематит, в цим. промишленост                                 |
| Забележка: Въвежда се още един ярозитен процес в <i>Minero</i> - Перу с капацитет 100 хил.т/год. |                                                                                       |                         |                                        |                                                              |

Таблица 4.

Сравнителна характеристика по състав и количества (добив) на желязосъдържащите кекове

| Продукт от утаяване на желязото                                                                          | Състав по основни компоненти, в % суха маса          |                                                                 | Относителен добив, кг/тон Zn                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                                                                                                          | Теоретичен                                           | Реален                                                          |                                                    |
| 1а. Ярозитен процес:<br>Амониев ярозит – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_6$ | Fe = 34,94 %<br>S <sub>об.</sub> = 13,53 %<br>Zn = - | Fe = 30 %<br>S <sub>об.</sub> = 10 %<br>Zn = 3-7 %              | 960<br>(W <sub>ср</sub> = 50 %). <sup>1/</sup>     |
| 1б. Ярозитен процес:<br>Натриев ярозит – $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_6$     | Fe = 34,58 %<br>S <sub>об.</sub> = 13,20 %<br>Zn = - | Fe = 30 %<br>S <sub>об.</sub> = 10 %<br>Zn <sub>ср.</sub> = 4 % | 950-970<br>(W <sub>ср</sub> = 50 %). <sup>1/</sup> |
| 2. Гьотитен процес:<br>(Гьотит – FeO.OH)                                                                 | Fe = 62,86 %<br>S <sub>об.</sub> = -<br>Zn = -       | Fe = 41 %<br>S <sub>об.</sub> = 1 %<br>Zn = 8 %                 | 700<br>(W <sub>ср</sub> = 50 %). <sup>1/</sup>     |
| 3. Хематитен процес:<br>(Хематит – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                                      | Fe = 69,94 %<br>S <sub>об.</sub> = -<br>Zn = -       | Fe = 59 %<br>S <sub>об.</sub> = 1,5 %<br>Zn = 1-2 %             | 270<br>(W <sub>ср</sub> = 10 %). <sup>1/</sup>     |

<sup>1/</sup> Средно съдържание на влага в утайките след филтруване;

## Литература

- Arragu V. i, A. Gordon, G. Stentveit* – The jarsite process - past, present and Future. AIME World Symposium on Metallurgy and Environmental Control. Las Vegas, 1980, p. 97.
- Babcan J.* – Sinthesis of jarosite. Geol. Zb., 22(2),1971, p.299-304.
- Davey T., G. Willis* – Lead, Zinc and Tin - Rewiew of Developments in 1979 and 1980. J. of Metals, 1981, 4.
- German Candidate Best Available Techniques, 2000.
- Reference Document on Best Available Techniques in Non Ferrous Metals Industries – FF-LF/EIPPCB/NFM\_BREF\_Final May 2001 (Sevilja).
- Tamargo F.J. at all.* – Asturiana de Zinc: More than thirty years of Experience with the Jarosite process. II-nd International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy; October 20-23, Ottawa, Canada p.93-100.
- Uusipaavaniemi E., S.G. Karlman* (Outokumpu Zinc Oy) – Handling of iron at the Zinc plant Kokkola II-nd International Symposium on Iron Control in Hydromallurgy; October 20-23, Ottawa, Canada p.101-115.