

УДАЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ ШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ АГМК ПУТЕМ ХЛОРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА

Атамуратова Малохат Шовкатовна

*ассистент, Ташкентский химико-технологический институт, кафедра "Общая и неорганическая химия",
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: atamurodovam@mail.ru*

Кадирова Зухра Чингизовна

*д-р химических наук, доцент, Ташкентский химико-технологический институт, Кафедра силикатных
материалов и редких и благородных металлов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: zuhra_kadirova@yahoo.com*

Шарипов Хасан Турабович

*д-р хим. наук, профессор, Государственное унитарное предприятие «Fan va Tarakkiet»,
Ташкентский государственный технический университет,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sharkhas@yandex.ru*

REMOVAL OF COPPER FROM ALMALKYK MINING SLAG WASTE BY CHLORIDIZING ROASTING

Malokhat Shovkatovna Atamuratova

*Tashkent Chemical Technological Institute, Department of "General and inorganic chemistry" Teacher, PhD student,
Uzbekistan, Tashkent*

Zukhra Chingizovna Kadirova

*Tashkent Chemical Technological Institute, Department of Silicate Materials and Rare Earth and Noble Metals,
DSc, Associate Professor,
Uzbekistan, Tashkent*

Khasan Turabovich Sharipov

*"Fan va Taraqqiyot" State Unitary Enterprise, Tashkent State Technical University, Professor,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

С целью разработки комплексной технологии переработки отходов Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК) рассмотрено влияние добавок хлоридов на процесс хлоридовозгонки меди. Установлена взаимосвязь между хлоридовозгонкой меди из отходов АГМК при температурах обжига до 1300 °С и наличием в хлорирующей добавке хлорида кальция. Результаты, полученные в этом исследовании, позволяют проводить регулирование возгонки хлоридов меди путем корректировки минерального состава смеси при комплексной переработке отходов.

ABSTRACT

With the aim to develop a comprehensive technology for processing Almalyk Mining Metallurgical Combine (AMMC) wastes, the influence of chloride additives on the copper chloride volatilization process is considered. The relationship between presence of the calcium chloride chlorinating additive on the copper chloride sublimation from the AGMK wastes at roasting temperatures up to 1300°C was established. The results obtained in this study make it possible to control the sublimation of copper chlorides by adjusting the mineral composition of the mixture during complex waste processing.

Ключевые слова: медные шлаки; хлорирование; летучесть; утилизация отходов.

Keywords: copper slags; chlorination; volatilization; waste utilization.

Применение отходов цветной металлургии связано с возможностью использования данного типа сырья для выделения металлов, а также утилизацией отходов в цементной промышленности. При этом вторичная переработка сильно зависит от содержания хлора и тяжелых металлов в отходах [1-4]. Не менее актуальна и задача снижения выбросов тяжелых металлов при обжиге отходов, поскольку возгонка тяжелых металлов зависит от состава отходов, физико-химических свойств тяжелых металлов и соединений, образующихся при сжигании [5,6].

В частности, хлор из отходов значительно влияет на выбросы тяжелых металлов при образовании летучих хлоридов металлов, которые могут выделяться с дымовыми газами в атмосферу, концентрироваться на стенках печей и другого оборудования и др. Изучение влияния хлора на превращение тяжелых металлов при клинкеризации также имеет важное значение для переработки твердых отходов в цементных печах. Ранее, исследователи, в основном, изучали воздействие хлоридов (NaCl и KCl) на возгонку тяжелых металлов во время сжигания твердых отходов [4]. Однако, в этом случае температура сжигания относительно низкая (<1000 °C), а среда сжигания и сырье значительно отличаются по сравнению с производством цементного клинкера (T = 1450 °C). Кроме того, катионы Na⁺ и K⁺ оказывают влияние на процесс клинкеризации, а также на летучесть и фиксацию тяжелых металлов. Медь, обычно, существует в твердых шлаковых отходах цветной металлургии, а при клинкерообразовании CuO может действовать, как минерализатор, потому что значительно снижает температуру расплава и способствует соединению свободной извести. При этом хлор способствует увеличению коэффициента улетучивания тяжелых металлов при клинкеризации [7].

Основная цель этого исследования состояла в том, чтобы исследовать взаимосвязь между содержанием хлора и меди на хлоридовозгонку и фиксацию меди минеральными фазами в отходах Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК), Узбекистан.

Экспериментальная часть

Для исследования возможности извлечения меди из отходов переработки полиметаллических руд был использован метод хлоридовозгонки. Среднемесячные пробы медных отходов Алмалыкского горно-металлургического комбината имеют следующий состав (%) - SiO₂ 65,35; Al₂O₃ 13,77; Fe₂O₃ 8,84; CaO 2,10; MgO 0,71; K₂O 3,73; п.п.п. 4,53. Состав сырьевой смеси для обжига на основе отходов (отход - 20%, известняк 80%) содержал 0,11% Cu. В состав в качестве

хлорирующей добавки вводили хлорирующую смесь (%): NaCl - 1,2; KCl - 2,8; CaCl₂ - 2,0. Для установления химического и фазового состава проводили рентгенофлуоресцентный (энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор, RIGAKU) и рентгенодифрактометрический анализ (дифрактометр ДРОН-3М).

Обсуждение результатов

Известно, что одним из способов перевода цветных металлов в легколетучее состояние является высокотемпературный хлорирующий обжиг. Процесс возгонки цветных металлов из сырьевых шихт, предназначенных для получения цементного клинкера при хлорирующем обжиге, принципиально отличается от хлоридовозгонки цветных металлов из руд. Это отличие заключается в том, что вмещающие породы руд, как правило, кислые, а для получения цементного клинкера используются высокоосновные сырьевые смеси. Определенные отличия наблюдаются и в газовой среде.

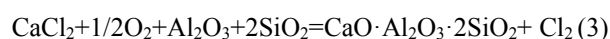
Лучшим агентом при хлорировании является Cl₂, но его использование небезопасно и требует дорогостоящего промышленного оборудования [3]. Для уменьшения коррозионного эффекта Cl₂ применяют твердые хлориды, позволяющие производить хлоридовозгонку. При отсутствии паров воды хлориды MeCl_x (x=1,2) разлагаются с выделением Cl₂ в соответствии с реакцией



Однако, для CaCl₂ при примерно 1000 °C реакция (1) может протекать в присутствии воды с образованием HCl:



При более высоких температурах возможно также протекание реакции с образованием алюмосиликатов [2]:



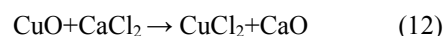
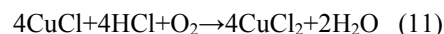
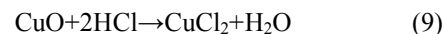
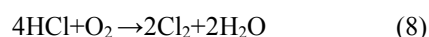
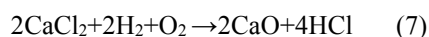
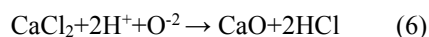
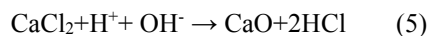
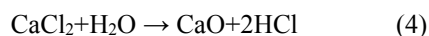
В таблице 1 приведены данные химического состава обожженной при разных температурах сырьевой смеси на основе медьсодержащих отходов АГМК в присутствии хлорирующей добавки NaCl - KCl - CaCl₂. Наблюдаемое уменьшение содержания хлора и меди в продуктах обжига свидетельствует о протекаемых реакциях хлоридовозгонки.

Таблица 1.

Остаточное содержание хлора и меди в продуктах обжига (в%)

Элемент	Температура обжига °C					
	800	900	1000	1100	1200	1300
Cl	2,7	2,25	2,2	2,3	0,11	0,08
Cu	0,11	0,11	0,10	0,09	0,06	0,04

При хлорирующем обжиге с использованием медьсодержащих отходов АГМК возможны следующие реакции:



На рис. 1 показано, что температуры плавления и кипения CaCl_2 ниже, чем CuCl_2 .

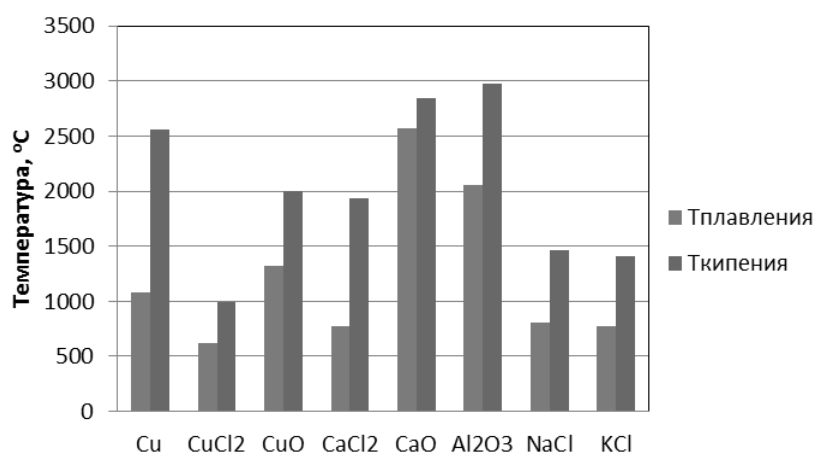


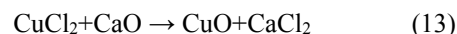
Рисунок 1. Температуры кипения и плавления химических соединений

Однако, во влажной атмосфере CaCl_2 разлагается по реакции 4 еще при гораздо более низкой температуре. При дальнейшем повышении температуры до 1700°C возможно также протекание реакций 5-7, приводящих к выделению HCl . Возгоняясь при высоких температурах в присутствии кислорода, хлористая медь взаимодействует с хлористым водородом с образованием хлорной меди. Термодинамические расчеты показывают возможность протекания данной реакции при температуре ниже 900°C (рисунок 1, реакция 11) [2-5].

Следовательно, при хлорирующем обжиге смеси, содержащей медьсодержащие отходы, отмечаются следующие стадии хлорирования и хлоридовозгонки меди:

1. образование хлористой меди (реакция 10);
2. возгонка CaCl_2 ;
3. образование CuCl_2 при охлаждении в пылегазовом потоке (реакция 9,11,12).

С другой стороны имеется возможность взаимодействия хлоридов меди с оксидом кальция (реакция 13). В результате обменной реакции между CaO и хлоридами меди происходит образование хлористого кальция и оксидов меди, а поэтому, пока сырьевая смесь содержит свободный оксид кальция, хлоридовозгонка цветных металлов из нее будет затруднена.



Следовательно, при прочих равных условиях, хлорирование и хлоридовозгонка цветных металлов из высокоосновных сырьевых смесей будет протекать с меньшей скоростью, чем из кислых.

В связи с этим представляло интерес экспериментально проверить влияние основности на возгонку хлоридов меди, свинца и цинка. Исследование проводили в системе – $\text{CaO}(30\%)\text{-CuCl}(70\%)$. В обожженных при $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ продуктах появляются оксиды меди и хлористый кальций, который удаляется промыванием. Химический анализ проб, отмытых от хлоридов кальция, показывает, что нерастворимый остаток содержит значительное количество меди – 50-70%. Результаты химического анализа подтверждаются данными рентгенографического исследования (рисунок 2). Рентгенограммы промытых проб, содержат отражения оксидов меди и некоторое количество оксида кальция. Это свидетельствует, что до 1300°C возможна практически полная возгонка хлоридов меди (до 64%), но не исключено, что при высокотемпературном нагреве (более 1300°C) некоторая часть превращается в оксиды. Наиболее полное извлечение цветных металлов осуществляется при использовании в качестве хлорирующей добавки 2% CaCl_2 .

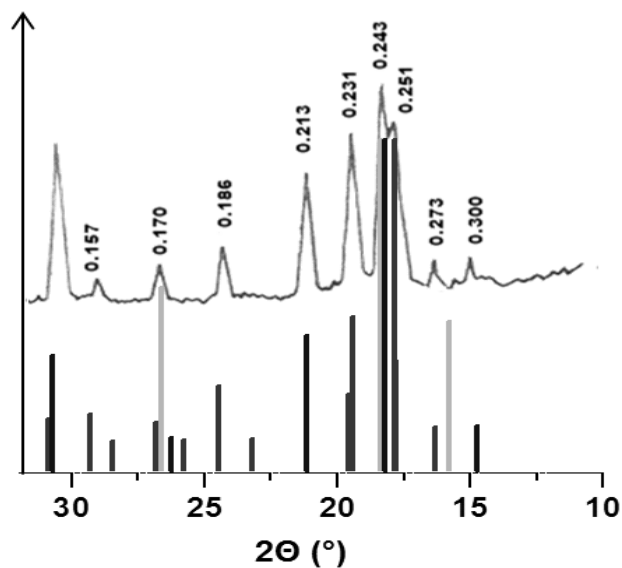


Рисунок 2. Рентгенограмма продуктов обжига при 1300°C

(Cu₂O, PDF#65-3288 – синий; CuO, PDF#65-2309 – красный; PDF#48-1467- зеленый)

Таким образом, в реальных условиях при использовании медьсодержащих отходов АГМК и хлорирующей добавки - NaCl - KCl - CaCl₂ в печи возможно формирование летучих хлоридов меди в зависимости от целого ряда факторов: количества металлов, хлорагента; степени их возгонки, вида хлорагента, количества пыли, возвращаемой в печи и др. Результаты

исследований, приведенные в данной работе, позволяют установить, что при оптимальной температуре обжига -1300°C (60 мин) для зернового состава шихты – 2 – 5 мм и хлоринаторе – смеси хлорида кальция, калия и натрия определяющую роль в хлорировании и хлоридовозгонке меди играют хлорид кальция, используемый в качестве хлорирующей добавки.

Список литературы:

1. Piatak N. M. Environmental characteristics and utilization potential of metallurgical slag //Environmental Geochemistry. – Elsevier, 2018. – С. 487-519.
2. Li L., Wang H., Hu J. Smelting chlorination method applied to removal of copper from copper slags //Journal of Central South University. – 2015. – Т. 22. – №. 1. – С. 59-65.
3. Li L., Hu J., Wang H. Application of the chloridizing roasting method for the removal of copper and sulphur from copper slags //Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2018. – Т. 127. – №. 1. – С. 49-55.
4. Zhang B., Bogush A., Wei J., Xu W., Zeng Z., Zhang T., Yu Q, Stegemann J. Influence of Chlorine on the Fate of Pb and Cu during Clinkerization //Energy & Fuels. – 2018. – Т. 32. – №. 7. – С. 7718-7726.
5. Nowak B., Pessl A., Aschenbrenner P., Szentannai P., Mattenberger H., Rechberger H., Hermann L., Winter F. Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment //Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Т. 179. – №. 1-3. – С. 323-331.
6. Kadirova Z., Kameshima Y., Nakajima A., Okada K. Preparation and sorption properties of porous materials from refuse paper and plastic fuel (RPF) //Journal of hazardous materials. – 2006. – Т. 137. – №. 1. – С. 352-358.
7. Gaballah I., Djona M., Mugica J. C., Solozobal R. Valuable metals recovery from spent catalysts by selective chlorination // Resources, Conservation and Recycling. – 1994. – Т. 10. – №. 1-2. – С. 87-96.
8. Шевко В. М., Утеева Р. А., Сержанов Г. М., Лавров Б. А., Каратаева Г. Е. Хлоридовозгонка меди из руды месторождения Коунрад // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. – №. 23. – С. 16-18.