

4. Hydrometallurgical treatment of EAF dust by direct sulphuric acid leaching at atmospheric pressure / V. Montenegro, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis et al. // *Waste Biomass Valorization*. — 2016. — № 7 (6). P. 1531–1548.
5. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid / P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis, A. Katsiapi et al. // *J. Hazard. Mater.* — 2010. — Vol. 179 (1). — P. 1–7.
6. Developing a sustainable solution for recycling electric arc furnace dust via organic acid leaching / P. Halli, J. Hamuyuni, M. Leikola et al. // *Minerals Engineering*. — 2018. — Vol. 124. — P. 1–9.
7. Removal of chloride from electric arc furnace dust / W.-S. Chen, Y.-H. Shen, M.-S. Tsai et al. // *J. Hazardous Mater.* — 2011. № 190 (1–3). — P. 639–644.
8. Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using exergy efficiency / T. Suetens, B. Klaasen, K. Van Acker et al. // *J. Cleaner Prod.* — 2014. — Vol. 65. — P. 152–167.
9. Assessment of copper and zinc recovery from MSWI fly ash in Guangzhou based on a hydrometallurgical process / J. Tang, M. Su, H. Zhang et al. // *Waste Manage.* — 2018. — Vol. 76. — P. 225–233.
10. *Pourbaix M.* Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Pergamon Press Ltd, Oxford, London, 1974.
11. HSC Chemistry Software. Version 6.12. Outotec, 2017.

УДК 669.48–669.53

Способ переработки пыли ЭДП в щелочной среде с возможностью извлечения цинка в товарный продукт

**Д. И. Блудова, С. В. Мамяченков, Б. К. Мочалов,
А. А. Притчин, А. Д. Михайловских**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия*

Аннотация. В данной работе предложено извлекать цинк из отходов черной металлургии (электросталеплавильной пыли) комбинированной переработкой в щелочной среде с получением обогащенного щелочного раствора и железосодержащего твердого остатка, пригодного для производства стали. На основе анализа зарубежных и российских источников, в том числе основных технологий переработки отходов, внедренных на предприятиях по производству цинка, и экспериментальных разработок, не получивших широкого применения, пред-

ложен апробированный в лабораторных условиях способ, сочетающий пирометаллургический и гидрометаллургический способы обработки. Полученные результаты обработаны, зависимости параметров процесса от основных величин представлены в виде графиков.

Ключевые слова: электросталеплавильная пыль, цинк, выщелачивание.

Введение

Извлечение цинка из отходов металлургии в настоящее время осуществляется в небольших масштабах и преимущественно пирометаллургическими методами, характеризующимися высоким расходом восстановителя, получением товарной продукции низкого качества и сопровождающимися загрязнением окружающей среды. Несмотря на актуальность вопроса, промышленная схема комплексной переработки пыли электродуговых печей (ЭДП) гидрометаллургическим или комбинированным методами до сих пор не реализована [1–4].

Пыль ЭДП является одним из крупнейших и наиболее быстро растущих видов опасных отходов. Сегодня во всем мире при производстве стали в ЭДП ежегодно образуется более 12 миллионов тонн пыли, богатой железом, а также содержащей токсичные и летучие металлы (марганец, цинк, свинец, хром). Кроме того, содержащиеся в пыли цинк и свинец препятствуют ее повторному использованию в производстве вторичной стали.

Цель работы — разработка экологически чистой комплексной гидрометаллургической технологии переработки металлургической пыли электродуговой печи черной металлургии с получением цинкобогатенного раствора, пригодного для извлечения цинка.

Постановка задачи

Основной целью переработки пыли электродуговой печи (ЭДП) является извлечение ценных металлов — железа и цинка — из сложного многокомпонентного сырья. Интерес к такому виду отходов черной металлургии, как пыль ЭДП, вызван повышенным содержанием в ней цинка, что наряду с присутствующими в пыли железом, свинцом, кадмием, марганцем, медью, кобальтом, а иногда и редкими металлами, делает этот вид отходов перспективным сырьем для черной и цветной металлургии [1–6]. Необходимость переработки осложняется наличием в пыли нерастворимого тугоплавкого франклинита ($ZnFe_2O_4$), связывающего до 50 % цинка.

В данном исследовании решена задача разделения франклинита на компоненты за две простые операции для получения щелочного раствора, богатого цинком, и образования сухого остатка, богатого железом, который можно вернуть на производство стали. В оптимизированных условиях проводится селективное выщелачивание цинка, железа <10 % и свинца ≥ 80 %.

Теоретическая часть

Некоторые из процессов, предложенных для очистки пыли ЭДП в опубликованных исследованиях, аналогичны обычному процессу производства цинка: обжиг — выщелачивание — электроэкстракция (RLE). По сути, пыль ЭДП похожа на огарок, который получается при обжиге концентрата ZnS , с той разницей, что пыль значительно богаче известью (CaO), и, как следствие, пыль ЭДП при выщелачивании потребляет больше кислоты.

В результате железо часто выпадает в осадок в виде ярозита или гетита, которые не представляют особого интереса для сталелитейной промышленности, поскольку эти соединения слишком загрязнены нежелательными металлами или содержание железа в них слишком низкое, чтобы их можно было экономично использовать при выплавке. Выпадение ярозита и гетита усложняет переработку твердых отходов и переносит проблему из цинковой промышленности в сталелитейную.

Многие процессы гидрометаллургической переработки пыли, независимо от типа используемого растворителя, включают извлечение цинка из раствора осаждением или электролизом в качестве заключительного этапа технологического процесса. Поскольку состав металлургических пылей разных производств существенно различается, не всегда возможно сопоставить результаты выщелачивания пылей, опубликованные в различных исследованиях. Во многих процессах растворяется только ZnO , а тугоплавкая фаза $ZnFe_2O_4$ переходит в остаток. Феррит цинка растворяется только в концентрированных кислотах или при предварительной обработке пыли (например, на этапе восстановительного обжига). Кроме того, растворение $ZnFe_2O_4$ в кислой среде приводит и к растворению железа.

При переработке пыли и шламов большинство авторов рекомендуют концентрироваться на легкорастворимом цинке (в форме ZnO) [7], поскольку для извлечения цинка из него достаточно относительно мягких условий и короткой продолжительности процесса. Однако в среднем для пыли ЭДП выбирается длительная продолжительность выщелачивания, что приводит к недопустимой концентрации железа в растворе из-за совместного растворения металлов. С другой стороны, для разложения франклинита необходимо прибегнуть к гораздо более жестким условиям.

Одним из возможных вариантов переработки такого материала может быть выведение цинка из пыли путем растворения ZnO с возвратом нерастворенного $ZnFe_2O_4$ обратно в расплав, где феррит цинка частично разложится до ZnO . Таким образом, будет происходить ступенчатое удаление цинка с выводом его оксида.

Поскольку очистка продуктов выщелачивания от железа предполагает введение дополнительной стадии процесса, необходимо избегать попадания

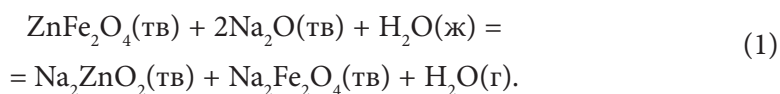
железа в жидкую фазу. В случае осаждения железа из раствора предпочтительным соединением будет гематит (Fe_2O_3), поскольку он имеет низкий уровень примесей, в отличие от ярозита или гетита. К сожалению, гематит может образоваться только при температурах выше 100°C , что при выборе гидрометаллургического метода обработки достижимо только в автоклаве. Альтернативные методы получения гематита при более низких температурах требуют внесения затравки железосодержащего раствора.

Мы предлагаем вариант переработки, включающий этап предварительной низкотемпературной обработки — щелочное спекание пыли ЭДП с NaOH для разложения фазы ZnFe_2O_4 . Выбранные температуры предварительного нагрева (от 450 до 650°C) [8] ниже, чем в пирометаллургических процессах, что снижает потребление энергии.

Выбор обработки пыли ЭДП щелочным агентом обусловлен высокой степенью удаления железа [9–10]. Амфотерная природа ZnO и PbO определяет их растворимость в щелочном растворе, в отличие от оксида Fe (III). Однако типичная концентрация раствора NaOH при щелочном выщелачивании составляет 5 M и выше, что означает большой расход реагента, стоимость которого выше, чем у минеральных кислот.

Хотя ZnFe_2O_4 не растворяется в растворе NaOH , его можно разложить при спекании с NaOH при 450°C . О преимуществе щелочных растворов при выщелачивании пыли ЭДП сообщается в большом количестве научных публикаций, в частности в исследованиях с использованием NaOH в качестве выщелачивающего агента. А поскольку цинк в ферритной форме не выщелачивается щелочным выщелачиванием, в качестве промежуточной стадии необходимо использовать пирометаллургическую обработку.

Реакция, возникающая при обжиге с каустической содой, показана уравнением (1). Фактически при спекании гидроксид натрия разлагается на оксид натрия и воду, затем фразклинит вступает в реакцию с оксидом натрия:



Феррит цинка разлагается с образованием цинката натрия (Na_2ZnO_2), феррата натрия (NaFeO_2) и пара. Ионы железа в феррате натрия остаются в кеке после выщелачивания, поскольку не растворяются при pH выше 3.

Результаты экспериментальных исследований

Щелочное спекание смеси пыли ЭДП с NaOH является эффективным способом разложения феррита цинка до вымываемого цинката натрия. Этот процесс резко увеличивает (до 90 %) общее извлечение цинка из пыли ЭДП по сравнению с традиционным щелочным выщелачиванием. При прямом

выщелачивании в 4 М растворе едкого натра без предварительной очистки пыли в зависимости от формы цинка удаляется до 30–40 % цинка, что явно недостаточно для переработки отходов. После обработки пыли спеканием со щелочью извлечение цинка в жидкую фазу при выщелачивании при 20 °С возрастает до 87 % и выше, а поддержание уровня рН среды около 9–10 ограничивает растворение железа.

В работе использовалась пыль от переплавки оцинкованного стального лома. Химический состав исходной пыли и образующегося железосодержащего осадка приведен в табл. 1. После выщелачивания раствор фильтруют, а остаток вместе со связующими переносят на установку окомкования для получения железосодержащих гранул, пригодных для использования предприятиями черной металлургии. Оставшийся после фильтрации раствор направляют на дальнейшую переработку на производство цинка.

В основном технологическом цикле формируются следующие потоки: исходная пыль ЭДП, сухой реагент NaOH, подаваемый на спекание, полученный агломерат, 4 М раствор каустической соды (рН = 12,0), щелочной раствор после выщелачивания, обогащенный цинком (рН = 10) и железный осадок. Отработанный бесцинковый раствор каустической соды можно вернуть обратно на установку выщелачивания и смешать со свежим 4 М раствором каустической соды.

Таблица 1

Химический состав исходной пыли и конечного сухого продукта, %				
Zn	Fe	Pb	Mn	Cu
Пыль ЭДП				
40,06	39,35	4,30	3,62	0,40
Кек после выщелачивания				
5,50	73,34	1,13	6,50	0,71

На рис. 1 представлена зависимость концентрации ионов цинка в щелочном растворе после выщелачивания огарка от температуры спекания смеси ЭДП пыли и сухого каустика. Можно заметить, что соотношение щелочного реагента, добавляемого при термообработке на 1 г цинка в исходной пыли ЭДП, неоднозначно влияет на последующее выщелачивание цинка — при температуре 450 °С добавка 4,65 г NaOH/г цинка позволяет достичь концентрации в растворе до 8 г/дм³ цинка, что превышает концентрацию с добавкой 3,90 г NaOH/г цинка в пыли и 5,4 г NaOH/г цинка в пыли, однако при температуре спекания 650 °С 3,90 г NaOH/г цинка, концентрация перешедших в раствор ионов цинка сравнима с аналогичным показателем, полученным при добавке 6,15 г NaOH/г цинка в исходную пыль.

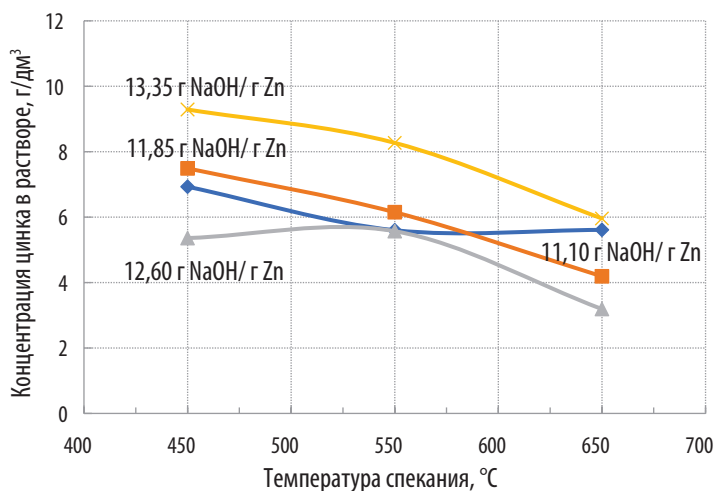


Рис. 1. Зависимость концентрации цинка в растворе от температуры спекания пыли ЭДП

На рис. 2 представлена зависимость извлечения цинка в раствор от общего удельного расхода NaOH на 1 г цинка в пыли. Видно, что предварительное спекание образца пыли со щелочью при температуре 450 °C приводит к образованию легкорастворимых соединений, что повышает эффективность выщелачивания по сравнению с образцами, подвергнутыми термообработке при более высоких температурах.

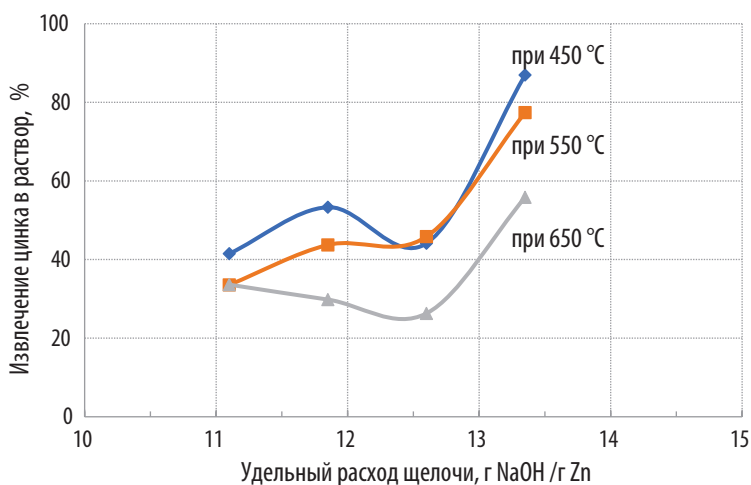


Рис. 2. Зависимость извлечения цинка из пыли ЭДП при переработке в щелочной среде от удельного расхода NaOH

Заклучение

Наличие нерастворимого феррита цинка ($ZnFe_2O_4$), который является одной из основных форм цинка в пыли ЭДП, усложняет гидрометаллургическую переработку этих отходов с целью селективного выщелачивания цинка из пыли по сравнению с железом. В то же время при спекании смеси пыли со щелочью $ZnFe_2O_4$ переходит в форму цинката натрия (Na_2ZnO_2) и феррата натрия ($NaFeO_2$), первый из которых представляет собой легковыщелачиваемое соединение цинка, а второй сохраняет железо в твердом состоянии.

В настоящем исследовании предложен способ комплексной гидрометаллургической переработки пыли ЭДП с получением твердого остатка с повышенным содержанием железа и марганца, а также цинксодержащего щелочного раствора (10–11 г/дм³). При этом щелочное спекание при 450 °С с последующим выщелачиванием в растворе едкого натра позволяет перевести в раствор 87 % цинка, также из пыли удаляется 90 % свинца.

Щелочная среда обеспечивает высокую селективность по цинку, при этом в раствор переходит минимальное количество железа из пыли ЭДП. Оптимальными условиями выщелачивания спека ЭДП являются 4 М раствор NaOH, температура 20 °С и время выщелачивания 60 мин.

Очищенный раствор пригоден для извлечения цинка методами осаждения. Таким образом, пыль ЭДП, которая считается отходом, может быть переработана для производства стали и цинксодержащего раствора.

Библиографический список

1. Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust / P. Halli, J. Hamuyuni, H. Revitzer, et al. // *J. of Cleaner Production*. — 2017. — Vol. 164. — P. 265–276.
2. Selective leaching of Pb, Cu, Ni and Zn from secondary lead smelting residues / E. Kim, L. Horckmans, J. Spooren et al. // *Hydrometallurgy*. — 2017. — Vol. 169. — P. 372–381.
3. Langová Š., Leško J., Matýsek D. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid // *Hydrometallurgy*. — 2009. — Vol. 95 (3). — P. 179–182.
4. Hydrometallurgical treatment of steelmaking electric arc furnace dusts (EAFD) / V. Montenegro, P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis et al. // *Metall. Mater. Trans. B*. — 2013. — Vol. 44 (5). — P. 1058–1069.
5. Hydrometallurgical treatment of EAF dust by direct sulphuric acid leaching at atmospheric pressure / V. Montenegro, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis et al. // *Waste Biomass Valorization*. — 2016. — Vol. 7 (6). — P. 1531–1548.
6. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid / P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis, A. Katsiapi et al. // *J. Hazard. Mater.* — 2010. — Vol. 179 (1). — P. 1–7.

7. Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO / O. Ruiz, C. Clemente, M. Alonso et al. // J. Hazard. Mater. — 2007. — Vol. 141 (1). — P. 33–36.
8. Thermal treatment of stainless steel dusts for leaching / J. Aromaa, I. Galfi, A. Stefanova et al. // Act. Met. Slov. — 2013. — Vol. 19 (3). — P. 170–175.
9. Holloway P. C., Etsell T. H., Murland A. L. Roasting of La Oroya zinc ferrite with Na_2CO_3 // Metall. Mater. Trans. B Process. Metall. Mater. Process Sci. — 2007. — Vol. 38. — P. 781–791.
10. Extraction of zinc from zinc ferrites by alkaline leaching: Enhancing recovery by mechanochemical reduction with metallic iron / C. Zhang, L. Zhuang, J. Wang, et al. // J. South. African Inst. Min. Metall. — 2016. — Vol. 116. — P. 1111–1114.

УДК 66–936.35

Модернизация технологии экстракционного извлечения металлического индия из сернокислых растворов на основе ДЭЭГФК

**М. С. Варганов¹, С. А. Загребин¹, М. В. Бошняк¹,
К. М. Козлов¹, И. Ю. Флейтлих², Н. А. Григорьева²**

¹АО «Челябинский цинковый завод», г. Челябинск, Россия

²Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

Аннотация. Акционерное общество «Челябинский цинковый завод» является единственным в Российской Федерации производителем цинка марки Special High Grade, а также широкой номенклатуры сплавов на его основе. Одним из множества направлений стратегии развития предприятия является постоянное сокращение эксплуатационных затрат на производство как основной, так и вспомогательной продукции. Среди широкого перечня продукции АО «Челябинский цинковый завод», особое место занимает товарный высокочистый металлический индий марок Ин00 и Ин0000. Для получения металлического индия из полупродуктов цинкового производства действующая технология предприятия предусматривает использование метода жидкостной экстракции, заключающегося в селективном извлечении целевого компонента из раствора смесью нерастворимых в воде органических веществ с последующим его переводом в водную фазу в виде концентрированного и очищенного от примесей технологического раствора. Процесс извлечения индия осуществляется в специальных массообменных аппаратах — экстракторах, смесительно-отстойного типа. С целью обеспечения степени извлечения индия из исходного раствора,