

# Študija o možnosti izkoriščanja filtrskih in sorodnih prahov iz pretaljevalnih agregatov barvnih kovin in zlitin, ki so bogate s cinkom

UDK: 669.2/48  
ASM/SLA: A8a, W2

Bogdan Zalar, B. Potočki, I. Wohinz

V Sloveniji imamo več sto ton filtrskih prahov iz pretaljevalnih agregatov Cu-zlitin in nad tisoč ton odpadnega prahu iz procesov predelave Zn-odpadkov<sup>1</sup>. Če ti materiali niso predelani, predstavljajo ekološki in ekonomski problem. Preiskave njihovih specifičnih lastnosti so bile osnova za študijo o možnostih predelave v ustreznih procesih, kjer bi pridobili poleg cinka še večino drugih prisotnih kovin. Raziskane so bile hidro- in piro-metalurške možnosti predelave.

## 1. SINOPSIS DELA IN RAZISKAV

Raziskave zajemajo problematiko izkoriščanja filtrskega prahu iz pretaljevalnih agregatov Cu-zlitin. Problem izjemne fino-zrnatosti (99 % zrn od 0,2 do 2,0  $\mu\text{m}$ ) in izjemne voluminoznosti (nasipna gostota 0,17 do 0,2  $\text{g}/\text{cm}_3$ ) smo rešili s pelletizacijo. Dosegli smo 4 do 5-kratno povečanje nasipne gostote do ca. 1,0  $\text{g}/\text{cm}_3$  in trdnost peletov ca. 10 N/pelet. Študije in eksperimentalne raziskave luženja so ugotovile 91 do 96 % stopnjo izluženega cinka. Vendar je dobljena raztopina (elektrolit) s 7,5 do 8,4  $\cdot 10^3$  mg Cl/l (tudi 0 do 20 mg F/l) neuporabna za hidrometalurško predelavo. Ugotovili pa smo možnost uporabe pri industrijski proizvodnji kristaliziranega Zn-sulfata. Glede na možnost piro-metalurške predelave smo termodinamično obdelali vse možne reakcije prisotnih spojin in dokazali, da s tega vidika v pogojih Imperial-smelting-procesa ne more biti težav. Eksperimentalno-kinetično smo obdelali reakcije redukcije ZnO v obravnavanem prahu in sintru za Imperial-Smelting-proces (vzorec iz topilnice »Zle-tovo« v Titovem Velesu). Redukcija ZnO v prahu poteka maksimalno pri temperaturah, ki so nižje za ca. 50° C, tudi energija aktivacije reakcije je pri prahu nižja (171 kJ/mol proti 398 kJ/mol).

## 2. KVALITATIVNA ANALIZA

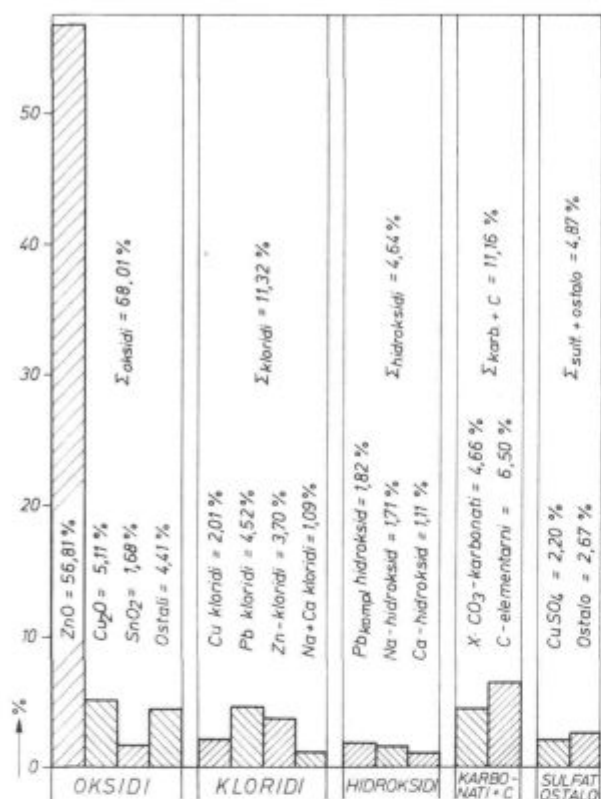
Prašnati delci v zajetih dimnih plinih so predvsem produkt prehlapevanja in delne oksidacije kovin zlitin in spojin dodatkov.

Rentgenske posnetke vzorcev prahu smo napravili na rentgenskem difraktometru znamke Philips. Prikazano mineraloško sestavo v tabeli 1 smo izdelali s pomočjo dodatne kompleksne kemične analize. Grafični prikaz glavnih sestavin je prikazan na sliki 1.

V obravnavanem prahu je največ Zn (50 do 56 %). Pomembne so tudi vsebnosti Cu (4 do 15 %), Pb (3 do 5 %), tudi Sn (do 1,5 %). Zato smo raziskave usmerili na področje regeneracije teh kovin, seveda predvsem cinka.

Tabela 1: Mineraloška analiza reprezentativnega vzorca filtrskega prahu (v %)

Cu <sub>2</sub> O	5,11
CuSO <sub>4</sub>	2,19
CuCl <sub>2</sub>	0,16
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl	1,59
ZnO	56,81
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,34
Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	3,7
PbCl <sub>2</sub>	2,6
Pb(OH)Cl	1,913
2 Pb(OH)Cl + Pb(OH) <sub>2</sub>	1,82
SnO <sub>2</sub>	1,68
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,016
CdO	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,643
Fe	0,64
Co + Ni	0,017
SiO <sub>2</sub>	1,97
Cr + Mn	0,07
MgO	0,116
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,128
NaCl	0,531
NaOH	1,71
CaCl <sub>2</sub>	0,564
Ca(OH) <sub>2</sub>	1,115
X-CO <sub>3</sub>	6,5
C	4,664
Ostalo	1,943



Slika 1

Grafični prikaz glavnih spojin v obravnavanem filtrskem prahu

Fig. 1

Graphical presentation of main compounds in the treated filter dust

### 2.1 Problematika fizikalnih lastnosti

Bistvena karakteristika obravnavanega prahu je izjemna fino-zrnatost; 99 % zrn je v mejah od 0,2 do 2,0 μm, in izjemna voluminoznost z nasipno gostoto 0,17 do 0,2 g/cm<sup>3</sup> ob specifični gostoti 5,0 do 6,0 g/cm<sup>3</sup>. Ustrezna je tudi specifična površina od 20000 do 30000 cm<sup>2</sup>/g. Vsaka manipulacija in tudi tehnološka obdelava je precej otežkočena in tudi ekološko problematična.

Nasipno gostoto smo povečali 4 do 5-krat, na približno 1,0 g/cm<sup>3</sup>, s peletizacijo pri naslednjih optimalnih tehnoloških pogojih: premer krožnika = 0,9 m, višina robu krožnika = 120 mm, naklon krožnika = ca. 52°, hitrost vrtenja = 16 do 18 o/min, brez dodatka veziv. Trdnost dobljenih peletov (velikosti 2 do 6 mm v premeru) je 10 N/pelet.

Za vsako nadaljnjo manipulacijo, uporabo ali predelavo je sklepanje filtrskega prahu osnovni pogoj.

### 3. ŠTUDIJA HIDROTEHNOLOŠKE PREDELAVE

S študijo in sistematičnimi eksperimenti kislih in kombiniranih luženj, nevtralnih in kislih, smo dokazali 91 do 96 % stopnjo luženja cinka. Ugo-

tovljeni so zelo podobni parametri raztapljanja kot pri običajnih surovinah za elektrolizno pridobivanje cinka. Stopnjo luženja poboljšamo z intenzivnim mehanskim mešanjem. Pri luženju peletov ni problemov pri naknadni filtraciji. Vsebnost klora je v dobljeni lužnici 7,5 do 8,4 · 10<sup>3</sup> mg Cl/l, kar je več desetkrat večja, kot jo lahko vsebuje normalni elektrolit za elektrolizo. Pri uporabi talila Cubroflux 3711 pri pretaljevanju pride v prah določena količina fluora in v lužnico do 20 mg F/l. V normalnem elektrolitu fluor ni prisoten. Lužnice takšnih dobljenih kvalitiet so neuporabne za elektrolizni proces; dajo namreč kovino cinka z ustrezno relativno visoko vsebnostjo svinca in je prijemljivost katodnega cinka na elektrodo povečana od ca. 150 N/cm<sup>2</sup> na 400 N/cm<sup>2</sup> in več<sup>3</sup>. Čiščenje klora iz lužnice je možno po najnovejšem in patentiranem postopku tekočinske ekstrakcije z organskimi kompleksnimi spojinami<sup>4, 5</sup>; le-ta pa bi bil predrag za razpoložljive količine obravnavanih filtrskih prahov.

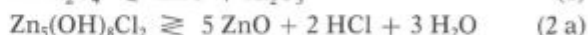
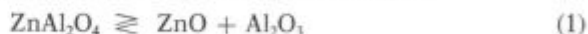
Eksperimentalno smo laboratorijsko in industrijsko dokazali možnost uporabe peletov iz obravnavanega prahu za proizvodnjo kristalizirane ZnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O ali ZnSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O.

### 4. ŠTUDIJA PIROMETALURŠKE PREDELAVE

Le s pirometalurškimi postopki smo bolj ali manj sposobni optimalno predelovati Zn-odpadke. Ker pride pri nas v poštev Imperial-Smelting postopek v Titovem Velesu, smo raziskave podrejali le-tej tehnologiji<sup>2, 6, 7</sup>.

#### 4.1 Kemizem reakcij z informativnimi termodinamičnimi osnovami

Termodinamično smo obdelali vse možne razkrojne, oksidacijske in redukcijske reakcije glavnih prisotnih spojin. Reakcije redukcije oksidov v obravnavanem prahu imajo praviloma enake termodinamične pogoje kot oksidi v sintru za Imperial-Smelting postopek. Kemizem razkroja ostalih prisotnih Zn-spojin poteka po reakcijah:



Iz izračunanih vrednosti prostih reakcijskih entalpij ΔG (tabela 2) vidimo, da je Zn-špinel neobstoječe pri zelo nizkih temperaturah. Tudi razkroj spojine Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> poteka pri relativno zelo nizkih temperaturah.

Termična disociacija CuSO<sub>4</sub> se začne pri T = 1078 K. Temu ustrezne so tudi vrednosti reakcijskih ΔG za možne reakcije:

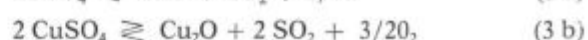
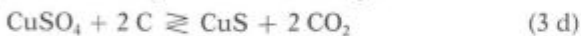


Tabela 2: Proste reakcijske entalpije  $\Delta G$  za obravnavane reakcije (v kJ/mol)

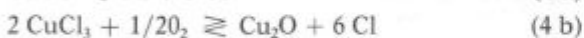
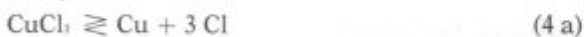
Reakcija	$\Delta G$ 500 K	$\Delta G$ 1100 K	$\Delta G$ 1400 K	Računano na
1	-144,8	-368,8	-549,2	na mol ZnO
2 a	-42,4	-268,5	-394,3	
2 b	-68,7	-340,7	-499,0	
3 a	+232,7	-7,5	-	na mol CuSO <sub>4</sub>
3 b	+286,3	+6,2	-	
3 c	+661,5	+318,9(!)	-	
3 d	-181,3	-503,9	-	
4 a	+213,9	+43,9	-60,7	na mol CuCl <sub>2</sub>
4 b	+147,6	+25,3	-190,0	
5 a	-164,9	-648,8	-910,0	na mol Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl
5 b	-130,6	-740,9	-	

Če disociacija ne bi bila kvantitativno izvršena v oksidacijskih pogojih faze sintranja Imperial-smelting procesa, se v redukcijskih pogojih v plavžu zanesljivo izvrši reakcija



(CuS pa je že sestavni del t. i. Cu-kamna, izhodiščnega produkta za nadaljnje pridobivanje bakra).

Cu-kloridi dosežejo parcialni tlak  $1,013 \cdot 10^5$  Pa pri relativno izjemno visokih temperaturah (nad 1800 K), kar za ostale kovinske kloride zanesljivo ne drži. Obstaja možnost reakcije razkroja ali tudi oksidacije (v pogojih sintranja Imperial-Smelting procesa):



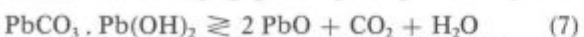
Prisotni paratacarnit verjetno razpade po reakcijah:



Glede na to, da je parcialni tlak  $p_{\text{PbCl}_2} = 1,013 \cdot 10^5$  Pa pri ca. 1170 K, prisotni PbCl<sub>2</sub> lahko prehlapi že v pogojih sintranja. Za laurionit obstaja možnost reakcije razkroja



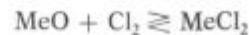
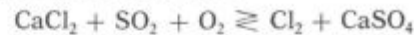
Podrobnejših termodinamičnih podatkov za reakcijo 6 ni bilo možno dobiti, vendar ustrezni primerjalni in aproksimativni izračuni potrjujejo, da je potek reakcije brez omejitev možen v pogojih sintranja Imperial-Smelting procesa. Tudi za kompleksno spojino PbCO<sub>3</sub> · Pb(OH)<sub>2</sub> lahko predvidevamo, da v teh pogojih razpade po reakciji



Razkroj PbCO<sub>3</sub> se začne že pri  $T = 800$  K ( $\Delta G_{800 \text{ K}} = -28$  kJ/mol), Pb(OH)<sub>2</sub> pa že pri temperaturah, ki so nekaj višje od sobnih.

Ostali elementi in spojine so prisotni v prahu v manjših količinah in zato nimajo bistvenega vpliva na proces. Prisotni NaCl delno prehlapi,

sicer pa lahko, predvsem v oksidacijskih pogojih sintranja, kot CaCl<sub>2</sub>, reagira s prisotnimi kovinskimi oksidi v kloride (od tod ustrezne kovinske izgube!) po reakcijah:



Prisotni hidroksidi NaOH, in predvsem Ca(OH)<sub>2</sub>, se v pogojih Imperial-Smelting procesa razkrojijo, enako tudi prisotni karbonati.

## 4.2 Studij kinetike

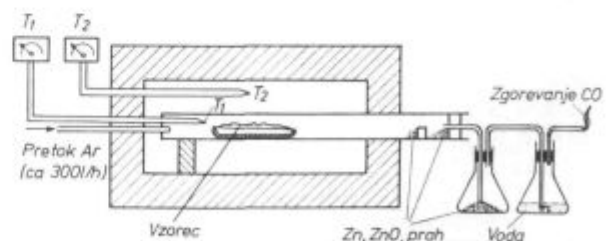
Studij kinetike daje reakcijam kvantitativno vrednotenje odvisno od temperature in časa. Po količini in važnosti je prav gotovo najpomembnejša reakcija redukcije ZnO. V posebej prirejeni aparaturi (slika 2) smo poskusili določiti stopnje redukcije ZnO, enkrat odvisno od časa v izotermnih pogojih in drugič odvisno od temperature pri enakih časih trajanja.

Podatki in rezultati so navedeni na slikah 3 in 4. Poskuse smo delali v silitni peči z reakcijsko cevjo, premera 40 mm.

Oba vzorca, pelete iz prahu in sinter »Zleto« iz Titovega Velesa (iz Imperial-Smelting procesa) smo predhodno zdrobili na enako stopnjo zrnitosti. Dodali smo 15 % reducenta-lesnega oglja.

V izotermnih pogojih pri  $T = 1100^\circ \text{C}$  (temperatura v gornjem delu jaška Imperial-Smelting plavža) med enim in drugim materialom praktično ni razlike. V odvisnosti od temperature pa ima reakcija redukcije ZnO v prahu ugodnejše kinetične pogoje; maksimalni potek reakcije je pri ca.  $50^\circ \text{C}$  nižjih temperaturah. To dejstvo potrjuje prikaz logaritmičnih vrednosti reakcijskih konstant ( $\log K$ ), odvisnih od recipročnih vrednosti absolutnih temperatur ( $1/T$ ). V ta namen izrazimo reakcijsko konstanto reakcij redukcije ZnO (eksperimentalno dobljene spremembe teže reaktantov v določenem času) z Arrheniusovo enačbo kot funkcijo temperature  $K = A \cdot \exp\left(\frac{-Q_a}{RT}\right)$ . Logaritmične vrednosti  $K$ , odvisne od  $1/T$  v ustreznem obrazcu

$\frac{\log K}{T^{-1}} = A - \frac{Q_a}{2,303 \cdot R}$ , nanesene v ustrezni koordinatni sistem, so predstavljene s premico z naklonom

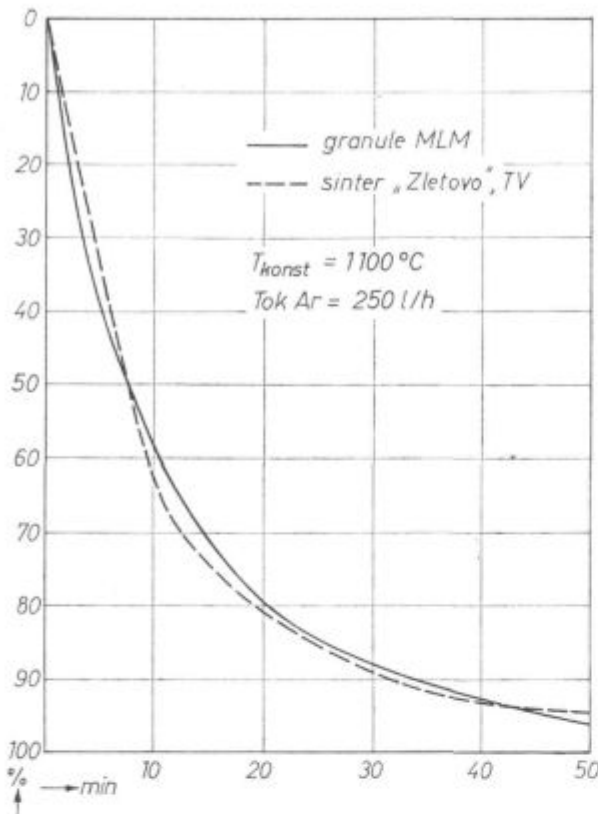


Slika 2

Shema aparature za študij kinetike redukcije ZnO

Fig. 2

Scheme of the equipment for kinetic studies of ZnO reduction



Slika 3

Stopnja redukcije ZnO v odvisnosti od časa v izotermnih pogojih

Fig. 3

Degree of ZnO reduction depending on time in isothermal conditions

$Q_{a/2,303} \cdot R$  (slika 5). Izračunali smo tudi iz naklonov premice ( $\tan \alpha$ ) aktivacijske energije

$$Q_a = -2,303 \cdot R \cdot \tan \alpha = c \cdot \tan \alpha, (c = -2,303 \cdot R):$$

$$Q_{a1}(\text{MLM}) = 4,576 \cdot -8936,6 = 40,9 \text{ kcal/mol} = 171,2 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_{a2}(\text{MLM}) = 4,576 \cdot -1041,9 = 4,8 \text{ kcal/mol} = 20,0 \text{ kJ/mol}$$

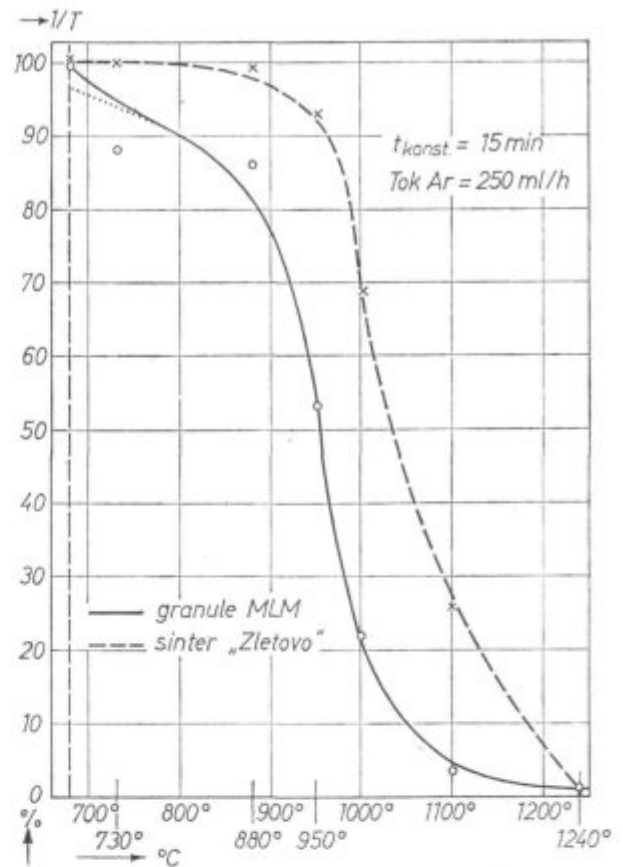
$$Q_{a3}(\text{TV}) = 4,576 \cdot -20770,7 = 95,1 \text{ kcal/mol} = 398,1 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_{a4}(\text{TV}) = 4,576 \cdot -1883,5 = 8,6 \text{ kcal/mol} = 36,1 \text{ kJ/mol}$$

Aktivacijske energije za redukcijo ZnO v sintru (TV) so v območju kemične kontrole reakcije več kot 2-krat večje kot so le-te za redukcijo ZnO v prahu (MLM). Tudi prehod reakcij redukcije ZnO iz območja kemične kontrole v območje difuzijske kontrole je pri prahu pri ca. 400 °C nižjih temperaturah, kar je v skladu z rezultati na sliki 4.

### 5. SKLEPNI POVZETKI

Preiskovani filtrski prah ni uporaben za hidrometalurško pridobivanje cinka. Možno ga je uporabiti za proizvodnjo kristaliziranega  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , oziroma  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Ugotovljene termodina-



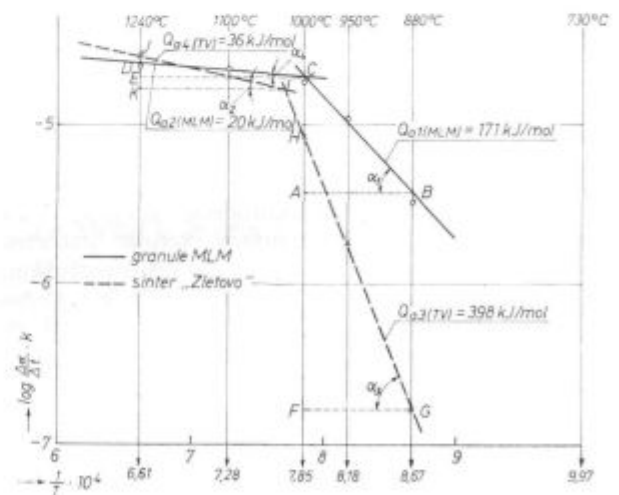
Slika 4

Stopnja redukcije ZnO v odvisnosti od temperature pri enakih časih trajanja

Fig. 4

Degree of ZnO reduction depending on temperature for the same reduction periods

mične in kinetične zakonitosti nakazujejo možnost pirometalurške predelave po Imperial-Smelting postopku.



Slika 5

Prikaz odvisnosti  $\log K$  od  $1/T$  za reakcijo redukcije ZnO

Fig. 5

Relationship  $\log K$  vs.  $1/T$  for the ZnO reduction



## Literatura

- (Navajamo le literaturne podatke, na katere se sklicujemo v tekstu članka)
1. Zalar B., Pavlin F.: »Tehnološko-ekonomska optimizacija izkoriščanja cinkovih odpadnih materialov«, I, in II, del Strok. poročilo MI/406, 513, Ljubljana, (1976, 1977).
  2. AIME World Symposium on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc, Volume II., Extractive Metallurgy of Lead and Zinc, AIME, New York (1970). (12 publikacij, str. 178—448, 790—823).
  3. R. Kammel, H. Saadat, »Die Haftung von Elektrolyt-

zink auf Aluminium — Kathodens«, Metall, 30, (1976), No. 6, 551—555.

4. G. Steintweit, »Recovery of Zinc from Ash and Flue Dust by Hydrometallurgical Processing, Journal of Metals (1981), No 1, 24—29.
5. E. Nogueira, D. Refige, »Winning Zn through solvent extraction and electrowinning, Eng. and Min. Journal, 180, (1979), No 10, 92—94.
5. E. Nogueira, D. Refige, »Winning Zn through solvent extraction and electrowinning, ISP Limited, (Avonmouth England), (1971 do 1978).
7. H. E. Powel, H. Fukubayashi: »Recovery of Zn, Cu and Pb-Sn Mixtures from Brass Smelter Flue Dusts, Rep. of Inv. 7936, Bureau od Mines, (1972).

## ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Beitrag behandelten Untersuchungen befassen sich mit den Problemen der Ausnutzung der Filterstäube, stammend aus Giessereianlagen für Kupferlegierungen. Das Problem der Ausserordentlichen Feinkörnigkeit (99 % der Körner sind zwischen 0,2 bis 2,0  $\mu\text{m}$ ) und der ausserordentlichen Voluminosität (die Schüttdichte liegt im Bereich von 0,17 bis 0,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), ist durch das Pelletisieren gelöst worden. Eine 4 bis 5 mal grössere Schüttdichte bis ca 1,0  $\text{g}/\text{cm}^3$  und eine Festigkeit der Pellets con ca 10 N/Pellet ist erreicht worden.

Die Studien und die experimentellen Untersuchungen von Laugen ergaben einen 91 bis 96 prozentigen Auslaugungsgrad von Zink. Jedoch ist die erhaltene Lösung (Elektrolit) mit 7,5 bis 8,4  $\times 10^3$  mg Cl/l (auch von 0 bis 20 mg F/l) für eine hydrometallurgische Verarbeitung unbrauchbar. Im halbindustriellem Mass ist experimentell die Möglich-

keit der Anwendung dieser Laugen bei der industriellen Erzeugung von kristallisierten Zn-Sulfat festgestellt worden.

Im Bezug auf die Möglichkeit der Pyrometallurgischen Verarbeitung dieser Stäube sind alle möglichen Reaktionen der anwesenden Bindungen thermodynamisch bearbeitet worden. Damit ist bewiesen worden, dass aus Gesichtspunkt unter den Bedingungen des Imperial-Smelting Prozesses keine Schwierigkeiten erwartet werden können. Versuchsweise kinetisch sind die Reaktionen der Reduktion von ZnO im behandelten Staub und Sinter aus dem Imperial-Smelting Prozess (»Zletovo«, Titov Veles) bearbeitet worden. Die Reduktion von ZnO im Staub verläuft maximal bei um etwa 50 °C niedrigeren Temperaturen, auch die Aktivationsenergie ist beim Staub niedriger, 171 kJ/Mol gegen 398 kJ/Mol.

## SUMMARY

The investigations discussed in the paper contain the problematics on utilization of filter dust from technological process and casting copper alloys. Problem of the extreme fineness (99 % of particles below 0,2 to 2  $\mu\text{m}$ ) and very high voluminosity (bulk density 0,17 to 0,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) was solved by pelletizing. The bulk density was thus increased 4 to 5 times about 1,0  $\text{g}/\text{cm}^3$  and the pellet strength achieved was about 10 N/pellet.

The studies and experimental investigations on leaching gave 91 to 96 % leaching yield for zinc. But the obtained solution (electrolyte) with 7,5 to 8,4 mg Cl/l (and 0 to 20 mg F/l) cannot be utilized for hydrometallurgical treatment. On the other hand, it was found that the solution

can be utilized in industrial production of crystalline zinc sulphate what was confirmed by pilot plant experiments.

In regard to the possibility for pyrometallurgical treatment, all the possible reactions of present compounds were thermodynamically analyzed. It was found that no problems could appear under conditions of ISP. Experimentally the kinetics of the ZnO reduction from the treated dust and the ISP sinter from Titov Veles was determined. The optimal reduction process in the dust is at about 50 °C lower temperature, and also the activation energy for dust is lower, 171 kJ/mole compared to 398 kJ/mole for the sinter.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрены исследования, которые охватывают проблемы использования фильтрующей пыли полученную из технологических и литейных агрегатов при переплавки Cu — сплавов. Вопрос мелкозернистости (99 % зерен между 0,2 и 2,0 микр.) и исключительная объемность (насыпная плотность 0,17—0,2  $\text{г}/\text{см}^3$ ) разрешена процессом окомкования. Полученные результаты дали 4-х до 5-ти кратное увеличение насыпного веса, т. е. прибл. 1,0  $\text{г}/\text{см}^3$  и твердость материала прибл. 10 Н/на окатыш.

Изучения и опытные исследования показали, что при травлении выщелачивается 91 до 96 % цинка. Но полученный раствор (электролит) с 7,5 до 8,4  $\times 10^3$  мг Cl/l, (также от 0 до 20 мг F/l.) непригоден для гидрометаллургической переработки. В опытном и полупромышленном масштабе определена и доказана возмож-

ность промышленного изготовления кристаллизованного сульфата цинка.

Взяв во внимание возможность пиromеталлургическую переработку выполнены все возможные реакции составных частей и доказано, что не могут наступить затруднения такой переработки при условиях Imperial-Smelting процесса.

В рассмотренной пыли и синтере Imperial-Smelting процесса (горное предприятие »Злетово«, г. Титов Велес) были выполнены опытно-кинетические реакции восстановления. Установлено, что восстановление ZnO в форме порошка протекает при темп-ах, которые макс. ниже 50-ти градусов Цельсия. Также энергия активирования ZnO в форме порошка составляет всего 171 кдж/моль против 398 кдж/моль, что представляет определенное преимущество.