

УДК 622.3

DOI 10.17513/use.38060

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЖАЛОГО МЕДИСТОГО КЛИНКЕРА

Орехова Н.Н., Глаголева И.В.

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,  
Магнитогорск, e-mail: iva\_290983@mail.ru

Современное развитие горно-металлургической отрасли в России и за рубежом характеризуется уменьшением содержания металлов в рудах и одновременным увеличением объема твердых отходов, с которыми теряется значительное количество цветных металлов и железа. В условиях современной экономики России, с целью получения дополнительных объемов выпускаемой продукции, в переработку вводятся богатые по содержанию меди, золота, серебра и цинка техногенные образования металлургического производства. Уральский регион уже более 300 лет является металлургическим центром России, и за столь продолжительный временной период здесь накопилось большое количество техногенных отходов, среди них – клинкер вельцевания цинковых кеков. По оценкам экспертов, ежегодное повышение потребления меди составляет 415 000 тонн, в связи с этим остро стоит вопрос о дефиците меди из-за ограниченности мировых запасов и постепенного снижения объемов производства на фоне недостатка инвестиций в разработку новых месторождений. В статье представлены результаты проведенных технологических исследований по обогащению пробы клинкера вельцевания Челябинского цинкового завода. Проанализированы существующие методы использования вельц-клинкера. Изучена возможность применения схемы, включающей магнитное разделение, гравитационное разделение немагнитной фракции с получением углеродсодержащего концентрата. Получен объединенный продукт, предназначенный для дальнейшего флотационного разделения, в который извлечено более 90% меди и железа с более высоким содержанием меди и более низким содержанием углерода, чем в ранее реализованных технологических схемах разделения клинкера с выделением медного концентрата флотацией.

**Ключевые слова:** клинкер вельцевания, вельц-процесс, гранулометрический анализ, гравитационное разделение, магнитная сепарация

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00526,  
<https://rscf.ru/project/22-27-00526/>.*

## IMPROVEMENT OF PROCESSING TECHNOLOGY OLD COPPER CLINKER

Orekhova N.N., Glagoleva I.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: iva\_290983@mail.ru

The modern development of the mining and metallurgical industry in Russia and abroad is characterized by a decrease in the content of metals in ores and a simultaneous increase in the volume of solid waste, with which a significant amount of non-ferrous metals and iron is lost. In the conditions of the modern Russian economy, in order to obtain additional volumes of manufactured products, technogenic formations of metallurgical production, rich in copper, gold, silver and zinc, are introduced into processing. The Ural region has been the metallurgical center of Russia for more than 300 years, and over such a long period of time a large amount of man-made waste has accumulated here, among them is clinker from zinc cake Waelz. According to experts, the annual increase in copper consumption is 415,000 tons, in connection with this, the issue of a shortage of copper has sharply become, due to the limited world reserves and a gradual decrease in production volumes against the backdrop of a lack of investment in the development of new deposits. The article presents the results of technological studies on the enrichment of a sample of Waelz clinker from the Chelyabinsk Zinc Plant. The existing methods of using Waelz-clinker are analyzed. A scheme including magnetic separation, gravity separation of the non-magnetic fraction to produce a carbon-containing concentrate was investigated. A combined product for further flotation separation was obtained, in which more than 90% of copper and iron with higher copper content and lower carbon content were extracted than in previously realised technological schemes of clinker separation with separation of copper concentrate by flotation.

**Keywords:** waelz clinker, waelz process, granulometric analysis, gravity separation, magnetic separation.

*The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-27-00526,  
<https://rscf.ru/project/22-27-00526/>.*

В практике цинкового производства вельцевание – один из самых распространенных пирометаллургических процессов восстановления цинка [1]. В результате процесса образуется твёрдый остаток перерабатываемой шихты – клинкер вельцевания, который накапливается в отвалах или перерабатывается с разделением на магнитную железосодержащую и немагнитную углеродсодержащую фракции. Железосо-

державшие отходы гидromеталлургических технологий в силу содержания токсичных соединений мышьяка, сурьмы, свинца и высокой дисперсности требуют особых условий для складирования, так как вызывают эрозию и заражение земель вредными элементами. Прежде чем утилизировать или включить в переработку, надо понять, с каким химическим и минеральным составом мы имеем дело [2].

В настоящее время клинкер вельцевания, не содержащий значительного количества ценных компонентов, используют в дорожном строительстве как для покрытий, так и для структурных слоёв [3], в строительной области: производство кирпичей [4-6], цемента [7], бетона [8; 9].

Клинкер является, с одной стороны, многотоннажным твердым отходом цветной металлургии, а с другой – техногенным минеральным сырьем с высокими концентрациями железа, цветных и благородных металлов [10].

Вельц-клинкер различных предприятий отличается между собой химическим составом (табл. 1) и фазовыми составляющими. В связи с этим его плотность, магнитные и флотационные свойства различны. Эти отличия лежат в основе комбинирования методов механического обогащения, которые предлагается использовать при переработке клинкера. Комбинации методов отличаются набором и последовательностью применения различных методов обогащения.

Значительное количество клинкера образуется на Челябинском цинковом заводе, поэтому в условиях дефицита рудного сырья и необходимости снижения количества за складированных отходов представляет научный и практический интерес разработка технологии переработки клинкера с получением медного концентрата или промпродукта и максимальным использованием имеющихся технических и технологических возможностей обогатительного производства.

Анализ исследовательских работ показывает, что разработанные на данный момент схемы позволяют получить в разной комбинации следующие продукты: медьсодержащий, углеродсодержащий, железосодержащий и золотосодержащий. Магнитному разделению подвергается, как правило, только исходный клинкер. Но имеется пример включения в магнито-флотационную схему операции магнитной сепарации доизмельченной магнитной фракции второго приема магнитной сепарации исходного клинкера, объединенной с хвостами медной флотации. Флотационное разделение медистого клинкера проводится по двум вариантам: с выделением коксика (операция угольной флотации) в первом приеме флотации или с выделением коксика после предварительного флотационного выделения меди [11].

Получаемые по обогатительным схемам продукты из-за недостаточно полного

разделения техногенных фаз клинкера характеризуются повышенным содержанием примесей.

Цель исследования – определить оптимальные условия магнитного и гравитационного разделения лежалого клинкера вельцевания Челябинского цинкового завода и порядок соответствующих операций в технологической схеме, при которых происходит наилучшее селективное выделение в одноименный концентрат углерода и более высокое извлечение меди в объединенный продукт перед флотацией.

### Материалы и методы исследования

Технологические исследования проведены на пробе лежалого клинкера Челябинского цинкового завода и продуктах разделения клинкера сухой магнитной сепарацией. Использованы методы гравитационного, магнитного обогащения клинкера. Эксперименты проведены на лабораторном оборудовании лаборатории обогащения полезных ископаемых МГТУ им. Г.И. Носова: подготовка клинкера до требуемой крупности осуществлялась в рольганговой барабанной шаровой мельнице, сухая магнитная сепарация выполнялась на электромагнитном роликовом сепараторе 138Т-СЭМ, мокрая магнитная сепарация на анализаторе трубчатом 298 СЭ, обогащение магнитного концентрата проводили на лабораторном концентрационном столе 306-КЦ.

### Результаты исследования и их обсуждение

Сделанный оптико-микроскопический анализ пробы показал, что преобладающими немагнитными фазами клинкера, с которыми ассоциированы медьсодержащие фазы, являются мелилит и троилит [12], и что для первичного разделения железосодержащих и углеродсодержащих фаз проба должна быть доведена до крупности -3 мм. Гранулометрический анализ (табл. 2) и магнитный анализ с использованием ручного магнита ( $H = 42,8$  кА/м) пробы клинкера, доведенной до класса -3 мм, показал, что в пробе преобладают классы крупность -3+1 и -1+0,5 мм (по 56,1% и 34,72% соответственно) и самое большее извлечение металлов приходится также на эти классы, но при этом наибольшая массовая доля железа, меди и цинка, соответственно 37,98; 4,73; 6,24%, приходится на класс -0,074 мм.

Таблица 1

## Химический состав клинкера различных предприятий

Название предприятия	Массовая доля некоторых компонентов, %														
	Zn	Cu	Pb	Si	Ca	Cd	CaO	Mg	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Al	Ba	Mn
Ачисайский полиметаллический комбинат (Казахстан)	1.5-2	-	0.1-0.2	-	-	0.001	13-16	-	2-3	16-20	3-5	20-23	-	-	-
ОАО «Электроцинк» (г. Владикавказ)	5.04	0.69	1.07	6.47	10.2	-	1.6	0.287	-	23.56	6.39	22	1.41	1.41	1.96
ПАО «ЧЦЗ» (г. Челябинск)	2.1	3,34	0.8	-	6.4	-	-	1	-	17.5	-	33.8	2.3	-	-
ООО «Беловский свинцово-цинковый комбинат»	0.26	1.11	0.078	-	-	-	4.69	-	1.83	31.8	8.39	14.4	-	-	0.11
Название предприятия	Массовая доля некоторых компонентов														
	%														
Ti	C	Cr	Sr	Sn	As	S	Sb	K	O	Ni	Se	Bi	Ag	Au	г/т
-	16-17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.274	10	0.131	0.082	0.058	0.267	-	0.091	0.507	30.4	-	-	-	180	1	-
-	13.6	-	-	-	0,195	5.1	-	-	-	-	-	-	345	4.8	-
-	17.3	-	-	0.01	0.13	1.38	0.0036	-	-	0.005	0.0005	0.0005	-	-	-

Таблица 2

Гранулометрический состав и распределение металлов по классам крупности

Размер фракции, мм	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		железо	медь	цинк	железо	медь	цинк
-3+1	56,11	27,70	2,76	2,08	55,91	46,30	57,70
-1+0,5	34,72	28,34	4,02	2,48	35,39	41,78	42,66
-0,5+0,14	6,67	29,02	4,46	2,70	6,96	8,92	8,91
-0,14+0,074	1,60	26,83	4,44	2,67	1,54	2,13	2,12
-0,074	0,50	37,98	4,73	6,24	0,68	0,71	1,55
Клинкер	100	27,80	3,34	2,02	100	100	100

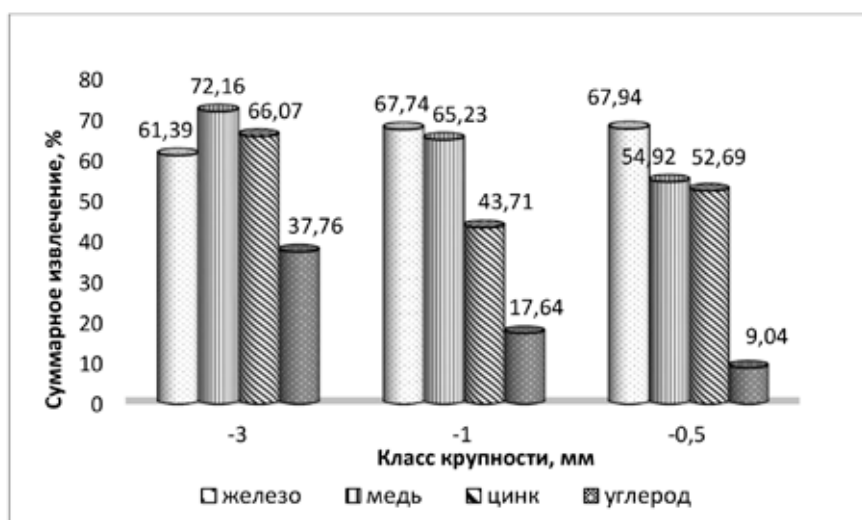


Рис. 1. Суммарное извлечение железа, меди, цинка и углерода в магнитную фракцию

Железо, медь и цинк распределяются по классам крупности пропорционально выходу класса крупности. Более высокая концентрация цветных металлов в тонком классе является результатом наличия хрупких железо-, медь- и цинксодержащих фаз, склонных к переизмельчению.

Результаты проведенной магнитной сепарации для классов крупности -3 мм, -1 мм и -0,5 мм (рис. 1) показали, что при магнитной сепарации материала крупностью - 3 мм происходит наибольшее извлечение меди, цинка и углерода в магнитную фракцию, составляющее 72,16%, 66,07%, 37,76% соответственно. Извлечение меди и углерода в магнитную фракцию снижается до 54,92% и 9,04% при уменьшении крупности до - 0,5 мм, а извлечение цинка сначала уменьшается до 43,71%, а затем снова увеличивается до 52,69%.

Отмечено, что вследствие более полного раскрытия сростков магнитных и немагнитных железосодержащих клинкерообразу-

ющих фаз извлечение железа в магнитную фракцию возрастает при снижении крупности с - 3 мм, до - 0,5 мм.

Определено, что при максимальной из изученных напряженностей магнитного поля 125 кА/м наблюдается максимальное в серии опытов извлечение железа и углерода, но при этом массовая доля значительно снижается. Выход магнитной фракции железа увеличивается при снижении массовой доли, а выход углерода увеличивается в магнитном продукте при увеличении напряженности магнитного поля (рис. 2).

Установлено, что за рациональные параметры при разделении пробы сухой магнитной сепарацией целесообразно принять крупность материала 1 мм и напряженность магнитного поля 102 кА/м, при которых массовая доля углерода находится в одних и тех же пределах, что и при меньшей напряженности, а извлечение железа в магнитный продукт составляет 74,69%, углерода - 20,3%.

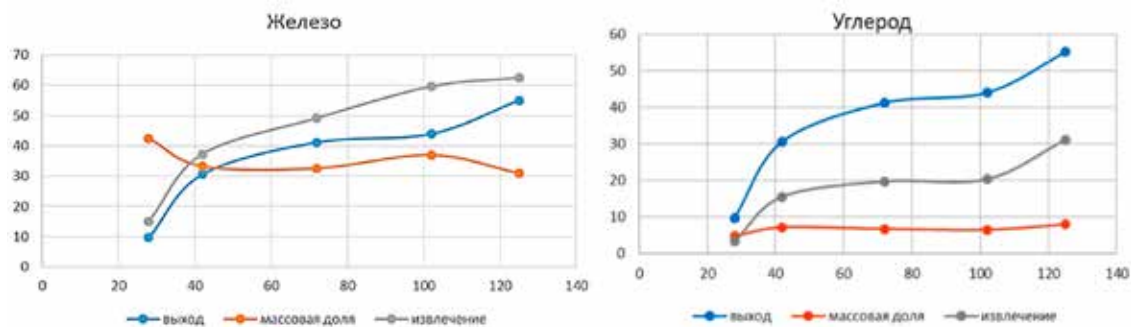


Рис. 2. Зависимость выхода, содержания и извлечения компонентов в магнитный продукт от напряженности магнитного поля

Таблица 3

Коэффициенты разделения гравитационным методом сротков медных минералов с троилитом и коксом  $d=0,1-2$  мм

Доля халькопирита в сротке с троилитом, %	Доля халькопирита в сротке с коксом, %					Доля халькозина в сротке с троилитом, %	Доля халькозина в сротке с коксом, %		
	10	20	30	40	50		10	20	30
10	3,58	2,87	2,40	2,06	1,80	10	2,43	1,94	1,62
20	3,54	2,84	2,37	2,03	1,78	20	2,50	1,99	1,66
30	3,50	2,81	2,34	2,01	1,76	30	2,57	2,05	1,70
40	3,46	2,77	2,32	1,99	1,74	40	2,63	2,10	1,75
50	3,42	2,74	2,29	1,97	1,72	50	2,70	2,15	1,79
60	3,38	2,71	2,26	1,94	1,70	60	2,76	2,20	1,83
70	3,34	2,68	2,24	1,92	1,68	70	2,83	2,26	1,88
80	3,30	2,65	2,21	1,90	1,66	80	2,89	2,31	1,92
90	3,26	2,61	2,18	1,87	1,64	90	2,96	2,36	1,97
100	3,22	2,58	2,15	1,85	1,62	100	3,03	2,41	2,01

\* зеленый цвет – обогащение эффективно, желтый цвет – эффективное обогащение при крупности материала не более 0,07–0,15 мм, белый цвет – обогащение затруднено.

Проанализирована возможность гравитационного разделения сротков на концентрационном столе. Рассчитаны плотности сротков медных минералов халькозина и халькопирита с троилитом, мелилитом и коксом, и определен коэффициент разделения гравитационным методом (табл. 3).

Изучена возможность выделения железосодержащих фракций клинкера, являющихся немагнитными, в тяжелый продукт гравитационным разделением на концентрационном столе (табл. 4). Анализ результатов для разной крупности материала показал, что рациональной крупностью является – 0,5 мм, так как извлечение углерода в магнитную фракцию значительно уменьшается. Увеличение наклона деки приводит

к снижению выхода тяжелой фракции, оптимальным углом наклона выбран угол  $10^\circ$ , расход воды  $0,5 \text{ дм}^3/\text{мин}$ .

На основании полученных результатов провели опыты разделения по схемам (рис. 3): концентрационный стол – магнитная сепарация; магнитная сепарация – концентрационный стол. Больше извлечение меди получили из схемы магнитная сепарация – концентрационный стол. Результаты представлены в таблицах 5, 6.

В результате эксперимента с использованием схемы магнитная сепарация – измельчение немагнитного продукта – концентрационный стол получили более высокое извлечение в объединенный продукт  $\text{Cu} - 93,67\%$  и более низкое извлечение углерода  $\text{C} - 30,9\%$ .

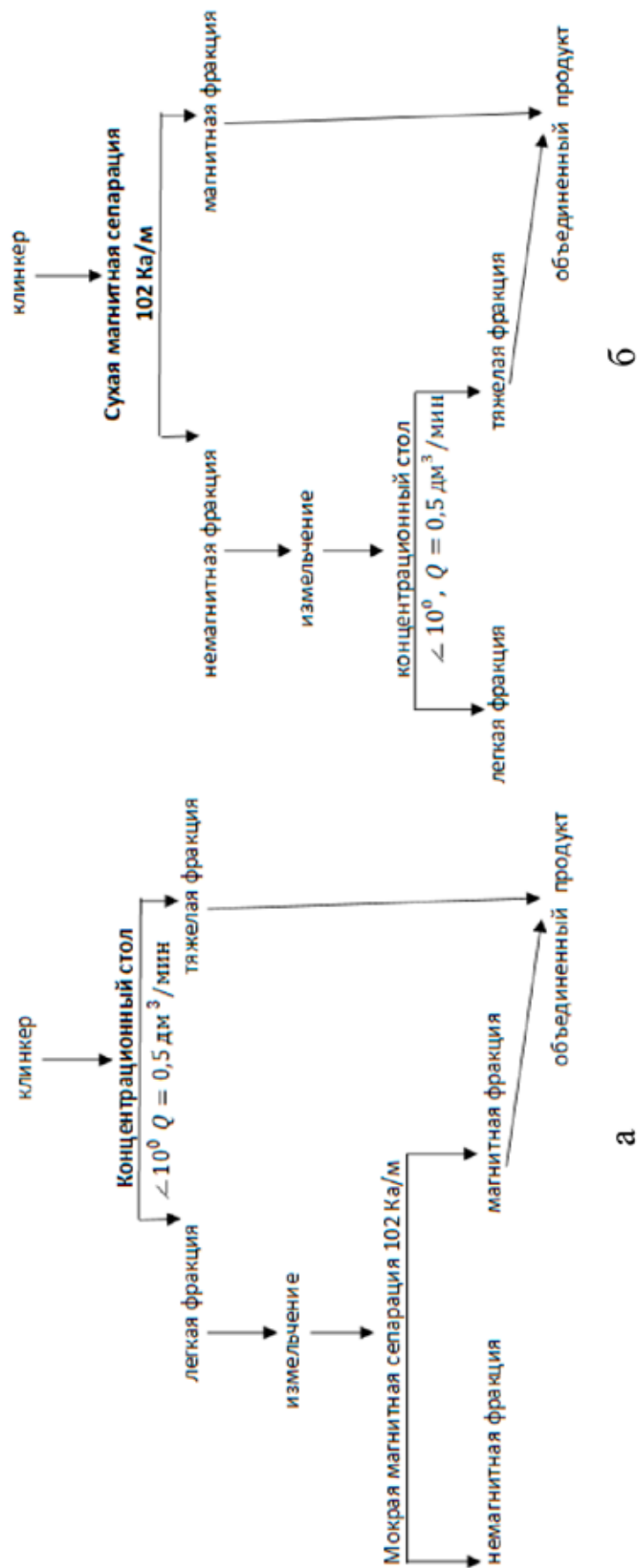


Рис. 3. Схемы проведения опытов: а) концентрационный стол – магнитная сепарация;  
б) магнитная сепарация – концентрационный стол

Таблица 4

Результаты обогащения немагнитной фракции клинкера на концентрационном столе  
(d max 0,5 мм, угол наклона деки 10°)

Наименование продуктов	Выход	Массовая доля, %			Извлечение, %		
	%	Cu	Fe	C	Cu	Fe	C
Тяжелая фракция	50,51	3,02	18,80	6,30	76,65	78,73	14,14
Легкая фракция	49,49	0,94	5,18	39,03	23,35	21,27	85,86
Исходная	100,00	1,99	12,06	22,50	100,00	100,00	100,00

Таблица 5

Результаты опытов по схеме концентрационный стол – магнитная сепарация

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	C	Cu	Fe	C
Тяжелая фракция	59,6	4,22	35,82	12,76	75,30	80,66	35,12
Легкая фракция	40,4	2,04	13,74	22,48	24,70	19,34	64,88
Магнитная	8	3,54	55,55	3,58	8,48	15,99	2,05
Немагнитная	32,4	1,67	2,88	26,41	16,22	3,35	62,83
Исходный	100	3,34	27,80	14,00	100,00	100,00	100,00
Объединенный продукт	67,6	4,76	39,74	8,05	83,78	96,65	37,17

Таблица 6

Результаты опытов по схеме магнитная сепарация – концентрационный стол

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	C	Cu	Fe	C
Магнитная фракция	44,30	5,35	47,35	6,46	70,30	74,69	20,25
Немагнитная	55,70	1,78	18,99	20,04	29,70	25,31	79,75
Тяжелая	30,55	2,56	18,36	4,88	23,37	20,15	10,65
Легкая	25,15	0,84	5,71	38,47	6,33	5,16	69,10
Исходный	100,00	3,34	27,83	14,00	100,00	100,00	100,00
Объединенный продукт	74,85	4,18	35,26	5,78	93,67	94,84	30,90

Таблица 7

Результаты опытов

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		Cu	Fe	C	Cu	Fe	C
Легкая	21,15	0,84	5,71	38,47	6,33	5,16	69,10
Немагнитная	26,54	3,65	34,70	9,16	29,03	33,09	17,37
Объединенный продукт 1	47,91	4,51	35,87	3,95	64,64	61,75	13,53
Исходный	100,00	3,34	27,83	14,00	100,00	100,00	100,00
Тяжелая	17,46	5,24	50,37	2,23	27,41	31,61	2,78
Легкая	9,07	0,60	20,70	22,51	1,62	6,75	14,59
Немагнитная	26,54	3,65	34,70	9,16	29,03	33,09	17,37
Объединенный продукт 2	65,37	4,70	39,74	3,49	92,05	93,36	16,31



Рис. 4. Схемы лабораторного эксперимента

В связи с тем что извлечение углерода в объединенном продукте осталось на уровне 30,9%, в схему добавили доизмельчение магнитной фракции до  $-0,5$  мм, вторую магнитную сепарацию (рис. 4а) и концентрационный стол для немагнитной фракции второй магнитной сепарации

(рис. 4б). Полученные результаты представлены в таблице 7.

В результате по схеме (рис. 4а) в объединенный продукт получили наименьшее извлечение углерода 13,53%, и при этом извлечение меди и железа в объединенный продукт низкое: 64,64% и 61,75%.



По схеме (рис. 4б) получили наилучшие показатели извлечения в объединенный продукт меди 92,05% и железа 93,36% при наименьшем извлечении углерода 16,31%. Массовая доля меди в объединенном продукте составила 4,7%, при этом массовая доля углерода – 3,49%. Использование двух концентрационных столов нерентабельно для одной и той же крупности материала, целесообразно возратить немагнитную фракцию, полученную после второй магнитной сепарации, на концентрационный стол вместе с измельченной до – 0,5 мм немагнитной фракцией первой магнитной сепарации.

### Выводы

1. Проведены комплексные исследования, включающие: гранулометрический анализ и исследования на обогатимость магнитной сепарации, концентрации на столе, позволяющие определить рациональную крупность для эффективного разделения клинкера и схему для более полного концентрирования меди в объединенный продукт для последующей флотации.

2. Исследованиями установлено, что рациональной крупностью для эффективной магнитной сепарации в два приема является крупность -3 и -0,5 мм, что обусловлено наличием в исходном материале кокса, склонного к переизмельчению и налипанию его на магнитные частицы. Рациональной крупностью для эффективной концентрации на столе является также крупность -0,5 мм, что подтверждается расчетными значениями коэффициента  $M = (\rho_t - \rho_{ж}) / (\rho_d - \rho_{ж})$  (коэффициент Мейстера) для кокса и рядовых, богатых сростков халькозина и халькопирита с основными фазами клинкера в диапазоне 1,75 – 3,58.

3. Определены условия магнитного разделения – напряженность 102 кА/м, и гравитационного разделения – угол наклона деки концентрационного стола 10°, крупности материала – 3 мм и – 0,5 мм соответственно, расход воды 0,5 дм<sup>3</sup>/мин.

4. В результате исследования трех альтернативных схем в качестве основной принята схема, включающая комбинацию гравитационных и магнитных методов в следующей последовательности: магнитная сепарация клинкера крупностью -3 мм, напряженность 102 кА/м – измельчение магнитного и немагнитного продукта до крупности -0,5 мм – вторая магнитная сепарация – концентрационный стол, с возвращением немагнитной фракции, полу-

ченной после второй магнитной сепарации, на концентрационный стол вместе с измельченной немагнитной фракцией первой магнитной сепарации.

5. В результате реализации схемы получен объединенный продукт с массовой долей меди 4,7% при извлечении в него меди 92,05%, массовая доля железа – 39,74% при извлечении в него железа 93,36%, массовая доля углерода – 3,49% при извлечении в него углерода 16,31% и углеродсодержащий продукт с массовой долей углерода 38,47%, который может быть возвращен в процесс вельцевания.

### Список литературы

1. Колесников А.С., Капсалямов Б.А., Колесникова О.Г., Кураев Р.М., Стрюковский И. А. Технология переработки отхода цинковой промышленности с получением ферросплава возгонов цветных металлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. 2013. Т. 13, № 1. С. 34-39.
2. Ерохин Ю.В., Захаров А.В., Леонова Л.В. Изучение вещественного состава шлаков производства ванадиевого чугуна Алапаевского металлургического завода // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2020. Т. 18, № 2. С. 13–21.
3. Antrekowitsch J., Rösler G., Steinacker C. State of the art in steel mill dust recycling // Chemie Ingenieur Technik. 2015. Vol. 87. No. 11. P. 1498-1503.
4. Quijorna N., Coz A., Andres A., Cheeseman C. Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks // Resources, Conservation and Recycling. 2012. Vol. 65. P. 1-10.
5. Quijorna N., San Miguel G., Andres A. Incorporation of Waelz slag into commercial ceramic bricks: A practical example of industrial ecology // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011. Vol. 50. P. 5806-5814.
6. Coronado M., Segadaes A.M., Andres A. Combining mixture design of experiments with phase diagrams in the evaluation of structural ceramics containing foundry by-products // Applied Clay Science. 2014. Vol. 101. P. 390-400.
7. Popovici V., Shaw B. Getting the best from a byproduct (Electronic source). URL: [http://www.brederoshaw.com/non\\_html/journals/World\\_Cement\\_May2010.pdf](http://www.brederoshaw.com/non_html/journals/World_Cement_May2010.pdf) (Access date: 07.04.2023).
8. Sorlini S., Collivignarelli M.C., Plizzari G., Foglie M.D. Reuse of Waelz slag as recycled aggregate for structural concrete. Proceedings of International RILEM conference on the use of recycled materials in building and structures. Bagneux: RILEM, 2004. P. 1086-1094.
9. Abba A., Sorlini S., Collivignarelli M.C. Research experiences on the reuse of industrial waste for concrete production. MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 121. P. 10001.
10. Евдокимов С.И., Паньшин. А.М. Выбор технологии обогащения клинкера от вельцевания цинковых кеков // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2009. № 2. С. 19-25.
11. Orehkova N.N., Glagoleva I.V., Gorlova O.E. Study of the separation of mineral phases of Waelz clinker for its disposal. International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety // ICCATS 2020. Vol. 962. № 4. DOI: 10.1088/1757-899X/962/4/042030.
12. Орехова Н.Н., Глаголева И.В., Ефимова Ю.Ю., Горлова О.Е. Минералогические и текстурно-структурные особенности лежалого вельц-клинкера // Вестник Забайкальского государственного университета. 2022. Т. 28, № 4. С. 35-49.