

February 2021

## FEATURES OF CHLORIDIZING ROASTING OF ALMALYK MINING METALLURGICAL COMBIMATE WASTES

Malokhat ATAMURATOVA

*Tashkent Chemical Technological Institute, atamurodovam@mail.ru*

Dildora KHAKIMBOEVA

*National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, dildoraxakimboyeva@gmail.com*

Khasan ShARIPOV

*State Unitary Enterprise "Fan va Tarakkiyot", Tashkent, Uzbekistan, sharkhas@yandex.ru*

Zuhra KADIROVA

*Tashkent Chemical-Technogical Institute, Uzbekistan Japan Innovation Center of Youth, Tashkent, Uzbekistan, zuhra\_kadirova@yahoo.com*

Tulkin SHAKAROV

*5Almalyk branch of the National Research Technological University "Moscow Institute of Steel and Alloys", shakarovtulkin@gmail.com*

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Materials Science and Engineering Commons](#)

---

### Recommended Citation

ATAMURATOVA, Malokhat; KHAKIMBOEVA, Dildora; ShARIPOV, Khasan; KADIROVA, Zuhra; and SHAKAROV, Tulkin (2021) "FEATURES OF CHLORIDIZING ROASTING OF ALMALYK MINING METALLURGICAL COMBIMATE WASTES," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2021 : No. 1 , Article 11.

DOI: 10.51348/KEPI5028

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2021/iss1/11>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact [sh.erkinov@edu.uz](mailto:sh.erkinov@edu.uz).

## FEATURES OF CHLORIDIZING ROASTING OF ALMALYK MINING METALLURGICAL COMBIMATE WASTES

Malokhat ATAMURATOVA<sup>1</sup> (atamurodovam@mail.ru), Dildora KHAKIMBOEVA<sup>2</sup> (dildoraxakimboyeva@gmail.com), Hasan SHARIPOV<sup>3</sup> (sharkhas@yandex.ru), Zuhra KADIROVA<sup>4</sup> (zuhra\_kadirova@yahoo.com), Tulkin SHAKAROV<sup>5</sup> (shakarovtulkin@gmail.com)

<sup>1</sup>Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

<sup>2</sup>National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan

<sup>3</sup>State Unitary Enterprise "Fan va Tarakkilot", Tashkent, Uzbekistan

<sup>4</sup>Uzbek-Japan Youth Innovation Center, Tashkent, Uzbekistan

<sup>5</sup>Almalyk branch of the National Research Technological University "Moscow Institute of Steel and Alloys", Almalyk, Uzbekistan

With the aim to develop a comprehensive technology for processing Almalyk Mining Metallurgical Combine (AMMC) wastes, the influence of chloride additives on the copper and zinc chloride volatilization process is considered. The relationship between presence of the calcium, potassium and sodium chlorides chlorinating additives on the copper and zinc chlorides sublimation from the AGMK wastes at roasting temperatures up to 700-1000 °C was established.

Keywords: chlorination, volatilization, waste utilization

## ОСОБЕННОСТИ ХЛОРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ОТХОДОВ АЛМАЛЫКСКОГО ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

Malokhat ATAMURATOVA<sup>1</sup> (atamurodovam@mail.ru), Dildora KHAKIMBOEVA<sup>2</sup> (dildoraxakimboyeva@gmail.com), Hasan SHARIPOV<sup>3</sup> (sharkhas@yandex.ru), Zuhra KADIROVA<sup>4</sup> (zuhra\_kadirova@yahoo.com), Tulkin SHAKAROV<sup>5</sup> (shakarovtulkin@gmail.com)

<sup>1</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup>Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан

<sup>3</sup>Государственное унитарное предприятие «Fan va Tarakkilot», Ташкент, Узбекистан

<sup>4</sup>Узбекско-японский молодежный центр инноваций, Ташкент, Узбекистан

<sup>5</sup>Алмалыкский филиал национального исследовательского технологического университета "Московский институт стали и сплавов", Алмалык, Узбекистан

С целью разработки комплексной технологии переработки отходов Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК) рассмотрено влияние добавок хлоридов на процесс хлоридовозгонки меди и цинка. Установлена взаимосвязь между хлоридовозгонкой меди и цинка из отходов АГМК при температурах обжига 700-1000 °C и наличием в хлорирующей добавке хлоридов кальция, калия и натрия.

Ключевые слова: хлорирование, летучесть, утилизация отходов

## OLMALIQ KON-METALLURGIYA KOMBINATI CHIQINDILARINI XLORLI RAVISHDA KUYDIRISH O'ZIGA XOS XUSUSIYATLARI

Malokhat ATAMURATOVA<sup>1</sup> (atamurodovam@mail.ru), Dildora KHAKIMBOEVA<sup>2</sup> (dildoraxakimboyeva@gmail.com), Hasan SHARIPOV<sup>3</sup> (sharkhas@yandex.ru), Zuhra KADIROVA<sup>4</sup> (zuhra\_kadirova@yahoo.com), Tulkin SHAKAROV<sup>5</sup> (shakarovtulkin@gmail.com)

<sup>1</sup>Toshkent kimyo-tekhnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

<sup>2</sup>Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy Universiteti, Toshkent, O'zbekiston

<sup>3</sup>"Fan va Tarakkilot" DUK, Toshkent, O'zbekiston

<sup>4</sup>O'zbek-yaponiya yoshlar innovatsion markazi, Toshkent, O'zbekiston

<sup>5</sup>Milliy texnologik tadqiqotlar universiteti «MISIS»ning Olmaliq shahridagi filiali, Olmaliq, Uzbekiston

Olmaliq kon-metallurgiya kombinati (AGMK) chiqindilarini qayta ishlashning yaxlit texnologiyasini ishlab chiqish uchun xlor qo'shimchalarining mis va rux xlorid sublimatsiyasi jarayoniga ta'siri ko'rib chiqiladi. AGMK chiqindilaridan mis va ruxning xlorli sublimatsiyasi 700-1000 °C gacha bo'lgan o'tish haroratida va xlorlovchi qo'shimchada kaltis, kaliy va natriy xloridlarning borligi o'rtasidagi munosabatlar o'rnatildi.

Kalit so'zlar: xlorlash, o'zgaruvchanlik, qayta ishlash

DOI: 10.51348/KEPI5028

### Введение

Использование минерально-сырьевых ресурсов и техногенных отходов при их утилизации является актуальной задачей при разработке и освоении современных ресурсосберегающих, экологически безопасных технологий переработки минерального и вторичного сырья. Шлаки от плавки медного штейна содержат различные тяжелые благородные металлы и могут представлять собой экологическую угрозу при захоронении. Выделение таких металлов, как Cu, Zn, Ni и Co из медных шлаков дает возможность осуществить вторичную переработку лежалых шлаковых отвалов. Таким образом, потенциально опасные отходы могут быть использованы для получения металлов, превращаясь при этом в безопасные материалы [1].

Проблема отделения медной фазы от

железной фазы в отходах медеплавильного производства является ключевой проблемой при использовании медных шлаков во вторичной переработке отходов. Ранее предлагались различные методы отделения железа от меди (магнитная сепарация, рафинирование, прямое восстановление и др.). В случае если содержание железа в некоторых медных шлаках достигает до 40%, переработка богатых железом медных шлаков магнитной сепарацией имеет большое практическое значение для выделения железа [2]. Поскольку вязкость шлака увеличивается в конце процесса окисления, то в осадок выпадает большое количество магнетита. Ряд исследователей [3] использовали многоступенчатый процесс измельчения минералов для лучшего восстановления железа из медных шлаков. Однако, результаты показали, что извлечение железа было низким

**Таблица 1**  
**Элементный состав шлаковых отходов АГМК**  
**по данным энергодисперсионного**  
**рентгеновского анализа (EDX)**

Элемент	Шлаковый отход	
	Б, масс. %	Ч, масс. %
MgO	1.39	1.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.9	6.75
SiO <sub>2</sub>	75.7	35.4
SO <sub>3</sub>	4.23	1.51
CaO	1.81	1.98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.83	52.3
CuO	0.13	0.70
ZnO	0.01	0.20

(примерно 60%) из-за наличия ферросиликатов в качестве основной железосодержащей фазы. В случае прямого восстановления медных шлаков при плавке в процессе производства чугуна [4] содержание серы и меди в полученном расплавленном железе также остается высоким. Использование вторичного рафинирования [5] для удаления серы и меди неизбежно приводит к большим расходам энергии. Таким образом, исследования по удалению меди из жидкого чугуна не достигли значительного прогресса [6].

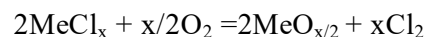
Предпринимались попытки утилизировать отработанный поливинилхлорид (PVC) [7] для извлечения цинка и свинца в электродуговой печи. Результаты показали, что отделение цветных металлов из железосодержащей фазы было достаточно удовлетворительным:  $\approx 96\%$  цинка и  $\approx 97\%$  свинца выделено при 1073 К, а остаток содержал  $\approx 41\%$  железа.

Для выделения меди был проведен термодинамический анализ селективного хлорирования пыли электродуговых печей [8], который показал, что небольшое количество оксида железа может быть преобразовано в хлорид железа в присутствии CaO. При этом добавление хлорида кальция в присутствии небольшого количества кислорода способствует понижению превращения оксида железа в газообразный хлорид железа. При этом медь и цинк возможно хлорировать и извлекать в виде газообразных и водорастворимых хлоридов.

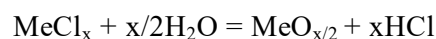
По хлорированию было опубликовано много исследований, однако, работы, посвященные хлорированию медных шлаков для выделения меди и цветных металлов достаточно немногочисленны [9-12]. В медных шлаках, обычно медь существует в виде Cu<sub>2</sub>O и

Cu<sub>2</sub>S [13], и селективное хлорирование меди в присутствии железа может быть достигнуто путем контроля условий реакции, таких как температура, время хлорирования и количество хлорирующего агента.

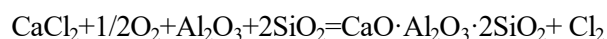
Несмотря на то, что лучшим хлорирующим агентом является Cl<sub>2</sub>, его использование экологически небезопасно и требует дорогостоящего промышленного оборудования. Для уменьшения коррозионного эффекта Cl<sub>2</sub> при хлорировании применяют некоторые твердые хлориды, позволяющие производить хлоридовозгонку [14, 15]. При отсутствии паров воды хлориды MeCl<sub>x</sub> (x=1,2) разлагаются с выделением Cl<sub>2</sub> в соответствии с реакцией



Однако, для CaCl<sub>2</sub> при примерно 1000 °С реакция может протекать в присутствии воды с образованием HCl:



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



Основная цель данного исследования состояла в том, чтобы исследовать взаимосвязь между содержанием хлора и меди, а также некоторых других цветных металлов на хлоридовозгонку и фиксацию меди и цинка минеральными фазами в шлаковых отходах Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК), Узбекистан. При обжиге двух видов шлаковых отходов АГМК с различным содержанием железа были использованы хлорирующие добавки на основе хлоридов - KCl, NaCl и CaCl<sub>2</sub>.

#### Объекты и методы исследования

В работе использовались 2 типа медных шлаковых отходов АГМК, которые отличаются по своему составу. Шлак Б в составе макрокомпонентов имеет в основном алюмосиликаты и оксид кремния, а шлак Ч содержит до 52% железосодержащих фаз. Среднемесячные пробы медных шлаковых отходов АГМК имеют следующий состав (%) и приведены в таблице 1.

Для исследования возможности извлечения меди и цинка из отходов переработки полиметаллических руд был использован метод хлоридовозгонки путем обжига с хлорирующими добавками сырьевой смеси на основе шлаковых отходов АГМК разного состава, содержащих микроколичества меди (0.13-0.17%) и цинка (0.01-0.32%). В качестве хлорирующей добавки при обжиге вводили твердые хлориды: NaCl, KCl и CaCl<sub>2</sub>

Таблица 2

Результаты анализа водной вытяжки продуктов обжига шлаковых отходов, содержащих хлорирующие добавки (мг/л)

Добавка	Na	Mg	K	Ca	Mn	Ni	Fe	Cu	Zn	Sr	Mo	Pb
Б												
-	5	14	22	160	0.0081	0.013	0,47	0.0044	0.0026	0.5	5.2	0.00014
CaCl <sub>2</sub>	37	1.1	510	4	0.0059	0.23	0.450	0.0032	0.0035	5.9	15	0.00017
NaCl	720	2.7	33	74	0.025	0.0064	0,021	0.03	0.004	0.55	1.6	0.0001
KCl	150	110	400	390	19	0.13	0,053	8.1	7.9	1.6	5.3	0.079
Ч												
-	12	2.9	63	330	0.0091	0.025	0,076	0.0081	0.0059	2.1	34	0.00021
CaCl <sub>2</sub>	83	3.0	390	4.3	18	0.28	0,420	16	59	8.7	0.012	10
NaCl	720	5.6	58	150	2.1	0.014	0,018	10	39	2	0.011	9.5
KCl	72	6.8	400	270	6.2	3.2	0,029	24	77	1.9	1.0	1.6

(хлорирующая добавка 10-50%).

Для установления химического состава в твердой фазе проводили энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (EDX-анализатор, Nex CG, Rigaku (Япония)) (табл. 1). Термически обожжённые при температурах 700-1000 °С образцы шлаковых отходов (Б и Ч) и их смесей с хлорирующими добавками (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>) выщелачивали горячей водой, концентрацию металла в растворе водной вытяжки определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS iCAP Qc, Thermo Scientific (Германия)) (табл. 2).

### Результаты и обсуждение

В таблице 2 приведены данные химического состава водной вытяжки из обожжённой сырьевой смеси на основе медьсодержащих отходов АГМК в присутствии хлорирующих добавок NaCl, KCl и CaCl<sub>2</sub>.

Из данных таблиц 1 и 2 видно, что шлаковый отход Б, содержащий оксиды алюминия (11.9 %) и кремния (75.7 %), после хлорирующего обжига содержит значительно меньше растворимых хлоридов меди, цинка и других цветных металлов в твёрдом остатке после обжига, чем шлаковые отходы Ч, обогащённые оксидом железа (52.3 %). Добавка KCl приводит к более высокой степени образования водорастворимых хлоридов меди, цинка в твёрдом остатке, что может быть объяснено более высокой степенью фиксации меди, цинка, свинца железосодержащими минеральными фазами.

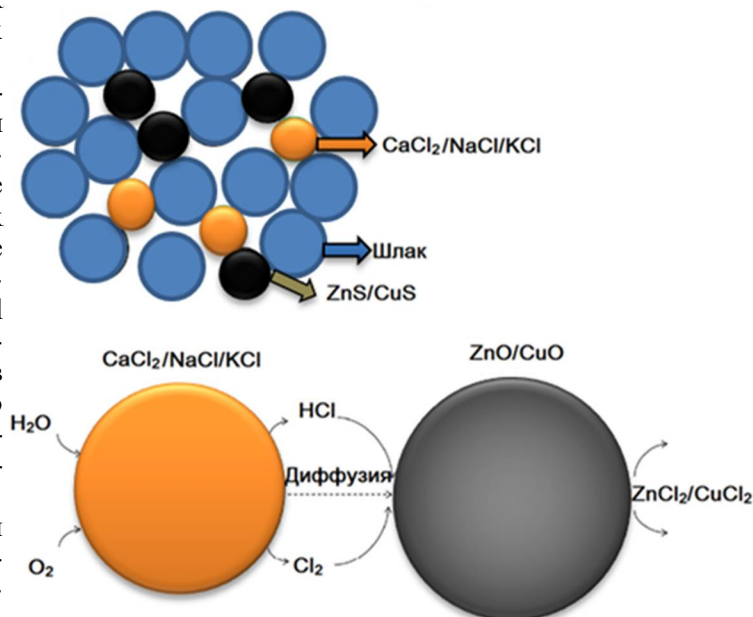
При хлорирующем обжиге смеси медь и цинксодержащих шлаковых отходов, содержащих хлорирующие добавки, отмечаются следующие стадии хлорирования и хлоридовоз-

гонки меди (рис.):

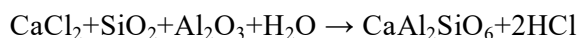
1. образование оксидов из сульфидов металлов;
2. диффузия хлорирующего агента к поверхности ZnO/CuO;
3. образование CuCl<sub>2</sub>/ZnCl<sub>2</sub> при охлаждении в пылегазовом потоке.

Очевидно, что при применении в качестве хлорирующего агента CaCl<sub>2</sub> диффузия хлорирующего агента облегчалась за счет возгонки CaCl<sub>2</sub>. С другой стороны имеется возможность взаимодействия хлоридов меди и цинка с оксидом кальция. Поэтому сырьевая смесь со свободным оксидом кальция плохо подвергается хлоридовозгонке цветных металлов по сравнению с кислой сырьевой смесью.

Предполагаемый механизм образования хлоридов меди и цинка при хлорирующем обжиге представлен на рисунке.

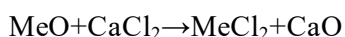
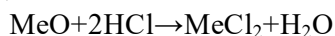


В присутствии оксидов алюминия и кремния при высоких температурах также возможно выделение HCl:

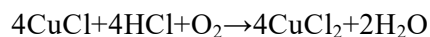
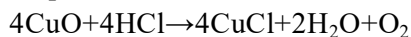


В целом наличие оксида кремния и малое количество паров воды приводит к увеличению образования хлоридов цветных металлов.

Хлорирование оксидов, образующихся при обжиге сульфидов меди и цинка, приводит к образованию хлоридов цветных металлов ( $\text{MeCl}_2$ ):



Возгоняясь при высоких температурах в присутствии кислорода, хлористая медь взаимодействует с хлористым водородом с образованием хлорной меди.



Учитывая данные составов твердых остатков, можно заключить, что при хлорирующем обжиге шлак Б в большей степени подвергается хлоридовозгонке. При этом для шлака типа Ч в большей степени характерно выделение водорастворимых хлоридов меди и цинка.

### Заключение

Таким образом, в реальных условиях при использовании медь- и цинксодержащих шлаковых отходов АГМК в присутствии хлорирующих добавок – NaCl, KCl,  $\text{CaCl}_2$  в печи возможно формирование летучих хлоридов меди и цинка при 700-1000°C (60 мин) с помощью хлорирующей смеси хлорида кальция, калия и натрия. При этом определяющую роль в хлоридовозгонке меди и цинка играет хлорид кальция, используемый в качестве хлорирующей добавки.

Хлорирование в присутствии KCl приводит к образованию и фиксации хлоридов меди и цинка минеральными фазами.

### REFERENCES

1. Muravyov M.I., Fomchenko N.V., Usoltsev A.V., Vasilyev E.A., Kondrateva T.F. Leaching of copper and zinc from copper converter slag flotation tailings using  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . *Hydrometallurgy*, 2012, vol. 119–120, pp. 40–46.
2. Liu J., Wen S., Chen Y., Liu D., Bai S., Wu D. Process optimization and reaction mechanism of removing copper from an Fe-rich pyrite cinder using chlorination roasting. *J. Iron Steel Res. Int.*, 2013, vol. 20, no. 8, pp. 20–26.
3. Xing Z., Cheng G., Yang H., Xue X., & Jiang P. Mechanism and application of the ore with chlorination treatment: A review. *Minerals Engineering*, 2020, vol. 154, pp. 106404.
4. Li L., Hu J.H., Wang H. Application of the chloridizing roasting method for the removal of copper and sulphur from copper slags. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2018, vol. 127, no. 1, pp. 49–55.
5. Hu C.Q., Zhang C.X., Han X.W., Yin R.Y. Sulphur flow analysis for new generation steel manufacturing process. *J. Iron Steel Res. Int.*, 2008, vol. 15, no. 4, pp. 12–37.
6. Wang J.J., Guo S.X., Zhou L., Li Q. Slag for decopperization and sulphur control in molten steel. *J. Iron Steel Res. Int.*, 2009, vol. 16, no.2, pp. 17–21.
7. Lee G.S., Song Y.J. Recycling EAF dust by heat treatment with PVC. *Miner. Eng.*, 2009, vol. 20, pp. 739–746.
8. Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 166, pp.1030–1042.
9. Chan C.C.Y., Kirk D.W. Behaviour of metals under the conditions of roasting MSW incinerator fly ash with chlorinating agents. *J. Hazard. Mater.*, 1999, vol. 64B, pp.75–89.
10. Micco G.D., Bohe A.E., Pasquevich D.M. A thermogravimetric study of copper chlorination. *J. Alloy Compd.*, 2007, vol. 437, pp. 351–359.
11. Brocchi E.A., Moura F.J. Chlorination methods applied to recover refractory metals from tin slags. *Miner. Eng.*, 2008, vol. 21, pp.150–156.
12. Adam C., Peplinski B., Michaelis M., Kley G., Simon F.G. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Manage.*, 2009, vol. 29, pp. 1122–1128.
13. Maweja K., Mukongo T., Mutombo I. Cleaning of a copper matte smelting slag from a water-jacket furnace by direct reduction of heavy metals. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 164, pp. 856–862.
14. Zhang B., Bogush A., Wei J., Xu W., Zeng Z., Zhang T., Yu Q., Stegemann J.A. Influence of Chlorine on the Fate of Pb and Cu during Clinkerization. *Energy & Fuels*, 2018, vol. 32, no. 7, pp. 7718–7726.
15. Fraißler G., Jöller M., Mattenberger H., Brunner T., Oberberger I. Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, vol. 48, no.1, pp.152–164.