

Научная статья
УДК 669.054.8:622.785
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.005

ОСОБЕННОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КЛИНКЕРА ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ПЫЛЕЙ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Павел Иванович Грудинский

*Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук,
Москва, Россия
GruPaul@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7358-150X>*

Аннотация

В работе представлены результаты исследования выщелачивания железа, меди и цинка из клинкера вельцевания, образующегося при переработке пылей электросталеплавильного производства. Эксперименты проведены с использованием различных кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) и окислителей (H_2O_2 , MnO_2 , Fe^{3+} , O_2 , воздух). Наиболее эффективным окислителем при сернокислотном выщелачивании оказалась перекись водорода, обеспечившая самую высокую степень извлечения всех трех целевых металлов: 97,0 % Fe, 87,0 % Cu и 86,9 % Zn. Выявлены особенности взаимодействия меди и железа с примененными реагентами.

Ключевые слова:

выщелачивание, клинкеры вельцевания, пыль электросталеплавильного производства

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-23-00507.

Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00507, <https://rscf.ru/project/24-23-00507/>.

Для цитирования:

Грудинский П. И. Особенности выщелачивания клинкера вельцевания пылей электросталеплавильного производства // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 33–38. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.005.

Original article

LEACHING CHARACTERISTICS OF WAEZ SLAG DERIVED FROM ELECTRIC ARC FURNACE DUST

Pavel I. Grudinsky

*A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
GruPaul@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7358-150X>*

Abstract

The study presents the results of leaching iron, copper, and zinc from Waelz clinker formed during the processing of electric arc furnace dust. Experiments were conducted using various acids (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) and oxidizing agents (H_2O_2 , MnO_2 , Fe^{3+} , O_2 , air). Hydrogen peroxide proved to be the most effective oxidizing agent in sulfuric acid leaching, providing the highest recovery degrees for all three target metals: 97.0 % Fe, 87.0 % Cu, and 86.9 % Zn. Specific features of copper and iron interactions with the applied reagents were identified.

Keywords:

leaching, Waelz slag, electric arc furnace dust

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of Russian Science Foundation, Project No. 24-23-00507.

Funding:

the study was funded by Russian Science Foundation, Project No. 24-23-00507, <https://rscf.ru/project/24-23-00507/>.

For citation:

Grudinsky P. I. Leaching characteristics of Waelz slag derived from electric arc furnace dust // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 33–38. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.005.

Введение

Клинкер вельцевания — побочный продукт, образующийся в ходе извлечения цинка из пылей электросталеплавильного производства во вращающихся трубчатых печах [1]. Он имеет многокомпонентный химический и фазовый состав, что осложняет его рециклинг. Ранее были изучены

различные пирометаллургические [2, 3] и обогатительные [4, 5] способы переработки клинкера вельцевания с целью извлечения ценных компонентов. Эти исследования свидетельствуют, что переработка клинкера затруднена из-за образования труднообрабатываемых промежуточных продуктов и низкой селективности извлечения ценных компонентов. При этом следует отметить, что недостаточно внимания уделено гидрометаллургическим способам на основе выщелачивания, селективность извлечения ценных элементов которых выше [6].

Целью данной работы являлось опробование и выявление особенностей выщелачивания железа, цинка и меди из клинкера вельцевания пылей электросталеплавильного производства.

Результаты исследований

Химический состав клинкера вельцевания пылей электросталеплавильного производства, используемого в настоящем исследовании, указан в табл. Основными минералами клинкера являются металлическое железо, магнетит, гетит, мелилит, монтичеллит, форстерит.

Таблица

Химический состав клинкера вельцевания пылей электросталеплавильного производства

Fe	Zn	Cu	Pb	Ca	Mg	Al	Si	Mn	Na	K	Cr	As	Sb	Ni	Ti	V	C	P	S
28,2	0,83	0,81	0,27	9,92	3,86	1,75	5,61	2,25	0,49	0,27	0,32	0,22	0,04	0,05	0,14	0,01	19,1	0,17	1,84

Наши предыдущие исследования [7] показали, что клинкер вельцевания имеет сложный состав и такие ценные компоненты, как цинк и медь, распределены по различным фазам, причем значительная доля цинка находится в форме труднорастворимых феррита и сульфида, а большая часть меди — в металлической форме внутри частиц металлического железа. Это делает нецелесообразным рассмотрение в качестве растворителей щелочей и солей ввиду затрудненности селективного выделения этих элементов в отдельные продукты. В связи с этим, в качестве растворителей были рассмотрены сильные кислоты (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), использование которых может обеспечить переход основной части этих элементов в раствор.

Экспериментальное выщелачивание было выполнено на магнитной мешалке с подогревом в стеклянных конических колбах объемом 50 мл. В колбу насыпали образец размолотого до -200 мкм клинкера массой 4 г, приливали 20 мл соответствующей кислоты требуемой концентрации. При необходимости добавляли другие реагенты в требуемых количествах и концентрациях. Пульпу в ходе опыта перемешивали магнитными якорями размером 27,5×7 мм, температуру контролировали опущенной в пульпу термопарой. После выдержки при определенной температуре пульпу фильтровали с помощью вакуумной фильтрации. Полученный раствор доводили в мерной колбе до 250 мл подкисленной дистиллированной водой и анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Varian Vista Pro (Австралия).

На рис. 1 представлено сравнение влияния вида кислоты на степени извлечения железа, меди и цинка из клинкера.

Как следует из приведенных данных, при использовании серной кислоты степень извлечения железа составила 94,47 %, цинка — 82,35 %, в то время как медь практически полностью сохранилась в клинкере. Соляная кислота обеспечила сходные результаты: степень извлечения железа составила 90,94 %, цинка — 78,68 %, а меди — лишь 0,21 %. Наиболее выраженное отличие наблюдается при применении азотной кислоты: степень извлечения меди достигла 92,12 %, тогда как степень извлечения железа снижается до 80,16 %, а цинка — до 81,75 %. Таким образом, серная и соляная кислоты обеспечивают высокое извлечение железа и цинка, но не растворяют медь, тогда как азотная кислота, которая является сильным окислителем, способствует извлечению меди. Однако за счет более энергоемкого производственного процесса азотная кислота является более дорогой [8], чем серная и соляная кислоты, а ее негативное влияние на окружающую среду при промышленном

использовании больше за счет выбросов оксидов азота [9]. Сложности с растворением железа в азотной кислоте как в металлической, так и в оксидной форме экспериментально подтверждаются в работах [10, 11]. При выщелачивании железа и цинка серной кислотой были получены более высокие степени извлечения, чем при выщелачивании соляной кислотой, поэтому для дальнейших исследований использовали только серную кислоту.

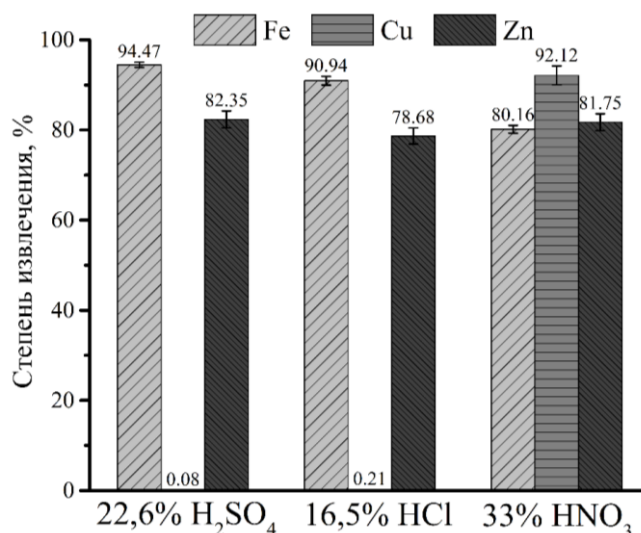


Рис. 1. Влияние вида кислоты на степень извлечения железа, цинка и меди в раствор при Т:Ж = 1:5, температуре 60 °С и продолжительности выщелачивания 180 мин, а также концентрациях 22,6 % H₂SO₄, 16,5 % HCl, 33 % HNO₃

Для перевода в раствор меди при сернокислотном выщелачивании было рассмотрено использование окислителей: продувка воздухом и кислородом, а также добавление перекиси водорода, диоксида марганца, а также ионов трехвалентного железа. В процессе перехода меди в раствор при использовании этих окислителей важную роль играют следующие химические реакции:



На рис. 2 представлены зависимости изменения энергии Гиббса реакций (1–6) от температуры.

Как видно из графика, протекание всех реакций термодинамически возможно. Реакция (4), в которой используется кислород, характеризуется наиболее отрицательным значением изменения энергии Гиббса среди рассмотренных вариантов, что указывает на ее термодинамическое преимущество и высокую вероятность протекания. В порядке убывания термодинамической предпочтительности остальные окислители располагаются следующим образом: перекись водорода, ионы трехвалентного железа и диоксид марганца.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные о влиянии различных окислителей на степень извлечения железа, меди и цинка в раствор.

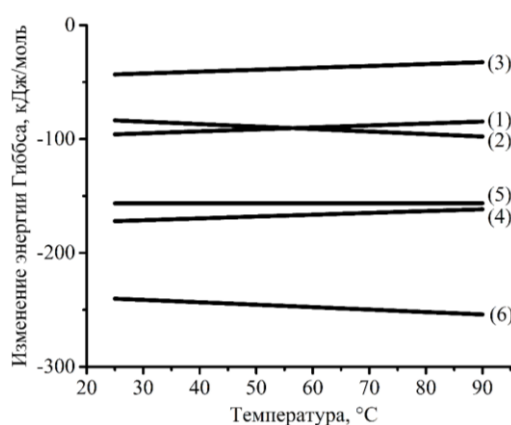


Рис. 2. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций (1–6)

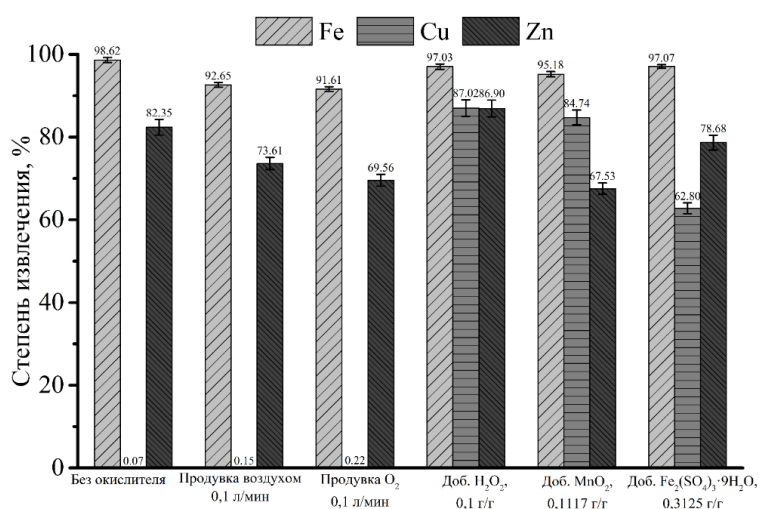


Рис. 3. Влияние вида окислителя на степень извлечения железа, цинка и меди в раствор при Т:Ж = 1:5, температуре 60 °C и продолжительности выщелачивания 180 мин, включая продувку воздухом и кислородом, добавление H_2O_2 , MnO_2 , Fe^{3+}

Как следует из приведенной зависимости, продувка воздухом и кислородом приводит к снижению степени извлечения железа и цинка, тогда как степень извлечения меди остается близким к нулю. Вероятно, отсутствие выщелачивания меди из клинкера обусловлено медленным разложением крупных частиц металлического железа, присутствующих в клинкере, как в реакции с серной кислотой, так и в соответствии с реакцией (6). Это приводит к сохранению меди в осадке за счет протекания реакции (5), изменение энергии Гиббса которой более отрицательно по сравнению с реакцией (4). Поэтому использование продувки воздухом или кислородом оказалось неэффективным.

Наиболее выраженное влияние на растворение меди оказывает добавление перекиси водорода, при котором степень извлечения меди достигает 87 % при сохранении высоких значений извлечения железа и цинка. Добавление диоксида марганца также способствует активному извлечению меди, однако степень извлечения цинка при этом снижается. При использовании ионов трехвалентного железа в виде трехвалентного сульфата окиси железа степень извлечения меди оказалось ниже, чем при использовании H_2O_2 и MnO_2 , тогда как степень извлечения железа и цинка осталась примерно на том же уровне. Таким образом, наилучшие результаты по извлечению всех трех металлов достигаются при использовании перекиси водорода со степенями извлечения железа, меди и цинка 97,0, 87,0 и 86,9 % соответственно.

Выводы

Исследовано выщелачивание железа, меди и цинка из клинкера вельцевания пылей электросталеплавильного производства с использованием различных кислот и окислителей. На основании лабораторных экспериментов установлено, что использование воздуха и кислорода для перевода в раствор меди неэффективно. Лучшим окислителем при сернокислотном выщелачивании является перекись водорода. В наилучших условиях выщелачивания при использовании 22,6 % H_2SO_4 и 9,6 % H_2O_2 , температуре 60 °С после 180 мин выщелачивания степени извлечения железа, меди и цинка составили 97,0, 87,0 и 86,9 % соответственно.

Список источников

1. Egawa S., Takaya S., Yamamoto K., Fujiyama H. Production increase of high-grade crude zinc oxide pellets at Shisaka Smelting Co., Ltd. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2024. V. 2738, № 1. 012031.
2. Pichler C., Antrekowitsch J. Recycling of Zinc- and Lead-Bearing Residues with Pyrolysis Gas // *JOM*. 2015. V. 67, № 9. P. 2038–2046.
3. Kolesnikov A., Fediuk R., Amran M., Klyuev S., Klyuev A., Volokitina I., Naukenova A., Shapalov S., Utelbayeva A., Kolesnikova O., Bazarkhankyzy A. Modeling of Non-Ferrous Metallurgy Waste Disposal with the Production of Iron Silicides and Zinc Distillation // *Materials*. 2022. V. 15, № 7. 2542.
4. Orehkova N. N., Gorlova O. E., Glagoleva I. V. Study of the separation of mineral phases of Waelz clinker for its disposal // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 962, № 4. 042030.
5. Han Y., Kim S., Han S., Kim Y. The Optimal Physical Treatment Process for Production of High-grade Iron Concentrate from Waelz Kiln Slag // *Resour. Recycl.* 2023. V. 32, № 2. P. 3–11.
6. Kamberović Ž., Ranitović M., Korać M., Andjić Z., Gajić N., Djokić J., Jevtić S. Hydrometallurgical Process for Selective Metals Recovery from Waste-Printed Circuit Boards // *Metals*. 2018. V. 8, № 6. 441.
7. Grudinsky P., Yurtaeva A., Pankratov D., Pasechnik L., Musaelyan R., Dyubanov V. The Waelz Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing: Characterization and Magnetic Separation Studies // *Materials*. 2024. V. 17, № 10. 2224.
8. Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Schöffel K., Moulijn J.A. et al. Formation and control of N_2O in nitric acid production. Where do we stand today? // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003. V. 44, № 2. P. 117–151.
9. Agarwal C., Pandey A. K. Remediation and recycling of inorganic acids and their green alternatives for sustainable industrial chemical processes // *Environ. Sci.: Adv.* 2023. V. 2, № 10. P. 1306–1339.
10. Evans U. R. Behaviour of metals in nitric acid // *Trans. Faraday Soc.* 1944. V. 40. P. 120.
11. Vehmaanperä P., Sihvonon T., Salmimies R., Häkkinen A. Dissolution of Magnetite and Hematite in Mixtures of Oxalic and Nitric Acid: Mechanisms and Kinetics // *Minerals*. 2022. V. 12, № 5. 560.

References

1. Egawa S., Takaya S., Yamamoto K., Fujiyama H. Production increase of high-grade crude zinc oxide pellets at Shisaka Smelting Co., Ltd. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2024, vol. 2738, no. 1, 012031.
2. Pichler C., Antrekowitsch J. Recycling of Zinc- and Lead-Bearing Residues with Pyrolysis Gas. *JOM*, 2015, vol. 67, no. 9, pp. 2038–2046.
3. Kolesnikov A., Fediuk R., Amran M., Klyuev S., Klyuev A., Volokitina I., Naukenova A., Shapalov S., Utelbayeva A., Kolesnikova O., Bazarkhankyzy A. Modeling of Non-Ferrous Metallurgy Waste Disposal with the Production of Iron Silicides and Zinc Distillation. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 7, 2542.
4. Orehkova N. N., Gorlova O. E., Glagoleva I. V. Study of the separation of mineral phases of Waelz clinker for its disposal. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, vol. 962, no. 4, 042030.
5. Han Y., Kim S., Han S., Kim Y. The Optimal Physical Treatment Process for Production of High-grade Iron Concentrate from Waelz Kiln Slag. *Resour. Recycl.*, 2023, vol. 32, no. 2, pp. 3–11.
6. Kamberović Ž., Ranitović M., Korać M., Andjić Z., Gajić N., Djokić J., Jevtić S. Hydrometallurgical Process for Selective Metals Recovery from Waste-Printed Circuit Boards. *Metals*, 2018, vol. 8, no. 6, 441.
7. Grudinsky P., Yurtaeva A., Pankratov D., Pasechnik L., Musaelyan R., Dyubanov V. The Waelz Slag from Electric Arc Furnace Dust Processing: Characterization and Magnetic Separation Studies. *Materials*, 2024, vol. 17, no. 10, 2224.

8. Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Schöffel K., Moulijn J.A. et al. Formation and control of N₂O in nitric acid production. Where do we stand today? *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, vol. 44, no. 2, pp. 117–151.
9. Agarwal C., Pandey A. K. Remediation and recycling of inorganic acids and their green alternatives for sustainable industrial chemical processes. *Environ. Sci.: Adv.*, 2023, vol. 2, no. 10. pp. 1306–1339.
10. Evans U. R. Behaviour of metals in nitric acid. *Trans. Faraday Soc.*, 1944, vol. 40, p. 120.
11. Vehmaanperä P., Sihvonen T., Salmimies R., Häkkinen A. Dissolution of Magnetite and Hematite in Mixtures of Oxalic and Nitric Acid: Mechanisms and Kinetics. *Minerals*, 2022, vol. 12, no. 5, 560.

Информация об авторе

П. И. Грудинский — аспирант, младший научный сотрудник.

Information about the author

P. I. Grudinsky — Graduate Student, Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 27.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 27.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.