

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и институт промышленной инженерии

Кафедра металлургии и обогащения полезных ископаемых

Хамит Әбілқасым Хайнитдинұлы

Исследование распределения основных и сопутствующих компонентов
полиметаллического сырья в сульфид-содо-сульфатной технологии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

6М070900 – «Металлургия»

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и институт промышленной инженерии

УДК 669.436:669.536:669.334:669.233(047)

На правах рукописи

Хамит Әбілқасым Хайнитдинұлы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации: Исследование распределения основных и
сопутствующих компонентов
полиметаллического сырья в сульфид-содо-
сульфатной технологии
Направление 6М070900 – Металлургия
подготовки:

Научный руководитель
ассоц. проф., к.т.н.

 Б.С. Баимбетов
« 7 » июль 2020 г.

Рецензент, доктор PhD

 Б.Т. Алтайбаев
« 7 » июль 2020 г.

Нормоконтроль,
магистр тех.наук.

 А.Н. Таймасова
« 9 » июль 2020 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой МиОПИ,
к.т.н

 М.Б. Барменшинова
« 9 » июль 2020 г.

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К. И. Сатпаева

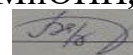
Институт металлургии и институт промышленной инженерии

Кафедра металлургии и обогащения полезных ископаемых

6М070900 – Металлургия

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
МиОПИ, к.т.н.



М.Б.Барменшинова
« 9 » июль 2020 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение магистерской диссертации

Магистранту: Хамит Әбілқасым Хайнитдинұлы

Тема: Исследование распределения основных и сопутствующих компонентов полиметаллического сырья в сульфид-содо-сульфатной технологии

Утверждена приказом ректора университета №1202-М от «29»10. 2018г.

Срок сдачи законченной диссертации «10» июль 2020 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: научно-исследовательская и патентно-информационная литература, полиметаллические руды.

Перечень вопросов, подлежащих разработке в магистерской диссертации:

а) современное состояние рассматриваемой проблемы;

б) анализ состава исходного материала;

в) исследование распределения основных и сопутствующих компонентов.

Рекомендуемая основная литература:

1 Шиврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.

2 Марченко Н.В. Металлургия тяжелых металлов: Учеб. пособие / Н.В.Марченко, Е.П. Вершинина; ГУЦМиЗ. – Красноярск, 2005. – 52 с.

3 Олейникова Н.В., Чекушин В.С., Бакшеев С.П. Восстановление металлов из сульфидных соединений // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – №2. – С.7–11.

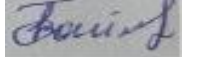
ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Аналитический обзор литературы	15.12.2019	
Характеристика исходных материалов и термодинамический анализ	15.02.2020	
Исследования процессов обжига сульфидов металлов	06.03.2020	
Заключение	15.06.2020	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов

Наименование разделов	Консультанты, Ф.И.О. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	к.т.н. Б.С.Баимбетов	20.02.2020	
Основная часть	к.т.н. Б.С.Баимбетов	15.01.2020	
Литературный обзор	к.т.н. Б.С.Баимбетов	20.03.2020	
Исследовательская часть	к.т.н. Б.С.Баимбетов	08.04.2020	
Заключения	к.т.н. Б.С.Баимбетов	20.06.2020	
Норма контролер	магистр тех. наук А.Н.Таймасова	09.07.2020	

Научный руководитель _____  Б.С.Баимбетов

Задание принял к исполнению обучающийся _____  Ә.Х.Хамит

Дата « 25 » 10 2020 г.

АНДАТПА

Сульфидті шикізаттарды пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық тәсілдермен өңдеу технологиясы тотықтырып күйдіру немесе балқу процестері күкіртті және күкірт ангидридін бөлінуі арқылы жүреді. Үлкен көлемі технологиялық, құрамында күкіртті бар газдарды талап етеді, күрделі жүйелер шаң ұстау және кәдеге жарату газдарды алумен күкірт қышқылы және олеумды, бұл ретте дәрежесі күкіртті кәдеге жарату құрайды 75-85%, ал қалған күкірт газдармен атмосфераға бөлінеді.

Магистрлік диссертация барысында бізде бар Малеевский кен орнының шикізаты пайдаланылды. Өңдеу процесінде мырыш сульфиді металға дейін тотығады, ал сілтілік металлдар натрий сульфатын түзеді. Алынған күйінді талдау барысында натрий карбонатының қатысуымен мырыш сульфидінің күйдіргенде негізгі өнім мырыш оксиді екені анықталды. Сондай-ақ, қорғасын сульфидті және оксидті қосылыстарына талдау жүргізілді.

Гидрометаллургиялық мырыш өндіру тәсілінің мәні мырыш концентратын сода қатысуымен алдын-ала күйдіру болып табылады (күйінді алу кезінде $700-900^{\circ}\text{C}$), кейіннен алынған күйіндіні сілтілеу арқылы күкірт қышқылы ерітіндісінде аударып мырыш ерітіндісі түрінде алу MeSO_4 .

Жүргізілетін зерттеулер қайта өңделетін полиметаллды концентраттар мен жартылай өнімдерді сульфид-сода-сульфатты тәсілі арқылы өндеуге бағытталған, ол арттыруға мүмкіндік береді металдарды алу және экологиялық қауіпсіздікті қамтамасыз ету есебінен болдырмау бөлу күкіртті газдар мен көміртек диоксиді.

Тандалған технологияның негізгі ғылыми жанылығы күкіртті натрий сульфатына біріктіру арқасында құрамында күкірт бар газдарды атмосфераға бөлідірмеу, оны ары қарай бастапқы өнім ретінде регенерация немесе электролиз арқылы өндіріп алуға болады. Сульфид-сода-сульфатты технология мыс, мырыш және темірді 85-95 % дейін ерітіндіге өткізуге мүмкіндік береді, қорғасын және асыл металдарды қаралы металға өткізеді. Магистрлік диссертация өнімдеріне сүйене отырып «Горный журнал Казахстана» журналына 1 мақала жарық көрді.

АННОТАЦИЯ

Технологии переработки сульфидного сырья цветных металлов пирометаллургическими и гидрометаллургическими способами включают процессы окислительного обжига или плавления связанные с образованием сернистого и серного ангидрида. Большой объем технологических серосодержащих газов требует сложной системы пылеулавливания и утилизации газов с получением серной кислоты и олеума, при этом степень утилизации серы составляет 75-85 %, а остальная сера сбрасывается с отходящими газами в атмосферу.

В магистерской диссертации для проведения опытов выбран имеющийся коллективный концентрат флотации шламов руды Малеевского месторождения. В процессе обработки сульфид цинка окисляется до металла, а щелочной металл образует сульфат натрия. Проанализировав полученный огарок установили, что основными продуктом обжига сульфида цинка в присутствии карбоната натрия является оксид цинка. Также проведен анализ реакций восстановления сульфидных и оксидных соединений свинца с углеродсодержащим восстановителем и содой.

Сущность гидрометаллургического способа производства цинка заключается в предварительном обжиге цинкового концентрата в присутствии соды (получение огарка при 700-900 °С) с последующим выщелачиванием полученного огарка в растворе серной кислоты с переводом цинка в раствор в виде MeSO_4 .

Проводимые исследования направлены на разработку сульфид-сода-сульфатного способа переработки полиметаллических концентратов и промпродуктов, который позволяет повысить извлечение металлов и обеспечить экологическую безопасность за счет предотвращения выделения серосодержащих газов и диоксида углерода.

При переработке сульфидного полиметаллического концентрата достигается утилизация серы в сульфате натрия, исключение образования большого количества газов содержащих сернистый и серный ангидриды, высокое извлечение меди, цинка и железа в сернокислые растворы, извлечение свинца и благородных металлов в кек и черновой металл.

Научной новизной разрабатываемой технологии является исключение выделения в атмосферу серосодержащих газов за счет связывания серы в сульфат натрия, который может использоваться в качестве товарного продукта, или направляться на регенерацию соды методами электролиза и карбонизации. Сульфид-сода-сульфатная технология позволяет извлечь в растворы медь, цинк и железо на 85-95 %, а также свинец и сопутствующие благородные металлы в черновой металл. По результатам магистерской диссертации опубликована 1 научная статья в научном журнале «Горный журнал Казахстана».

ANNOTATION

The process of leaching of cinder obtained during roasting of zinc concentrate from the Shalkiya deposit with soda in a solution of sulfuric acid is considered in the article. During processing, zinc sulfide is reduced to metal, and alkali metals form sodium sulphides. After analyzing the obtained cinder, it was established that the main product of firing zinc sulfide in the presence of sodium carbonate is zinc oxide. Analysis of the reactions of reduction of lead sulfide and oxide compounds with a carbon-containing reducing agent and the interaction of lead oxide and sulphate with sodium sulfate and soda are also analyzed. The research is aimed at developing a sulfide-soda-sulfate process for processing polymetallic concentrates and industrial products, which allows increasing the extraction of metals and ensuring environmental safety by preventing the release of sulfur-containing gases and carbon dioxide.

When processing sulphide polymetallic concentrate - the utilization of sulfur in sodium sulfate, the elimination of the formation of a large number of gases containing sulfur and sulfuric anhydrides, the high extraction of copper, zinc and iron in sulfuric acid solutions, the extraction of lead and precious metals in cake and rough metal.

Technologies for processing non-ferrous sulphide raw materials by pyrometallurgical and hydrometallurgical methods include oxidative firing or melting processes associated with the formation of sulfur dioxide and sulfuric anhydride. A large volume of technological sulfur-containing gases requires a complex system of dust collection and utilization of gases to produce sulfuric acid and oleum, while the sulfur utilization rate is 75-85 %, and the remaining sulfur is discharged with the exhaust gases into the atmosphere.

The scientific novelty of the developed technology is the exclusion of the release into the atmosphere of sulfur-containing gases due to the binding of sulfur to sodium sulfate, which can be used as a commodity product, or sent to the regeneration of soda by electro dialysis and carbonation. Sulfide-soda-sulfate technology allows extracting copper, zinc and iron into solutions by 85-95 %, as well as lead and related noble metals into the rough metal. According to the results of the master's thesis published 1 scientific article in the scientific journal "Mining journal of Kazakhstan".

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Литературный обзор по выбору и обоснованию технологий переработки полиметаллических концентратов цветных металлов	13
1.1	Минерально-сырьевая база полиметаллических руд в Казахстане	17
2	Распределение серы и сульфидов при обжиге полиметаллического концентрата	19
3	Распределение компонентов при водном выщелачивании огарка.	25
4	Распределение компонентов при кислом выщелачивании.	29
	Заключение	38
	Список использованной литературы	40
	Приложение	44

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научно-технологической проблемы:

Анализ современного состояния технологии переработки полиметаллических руд свидетельствует о необходимости получения из руд коллективных концентратов, получение монометаллических концентратов сопряжено с потерями ценных компонентов в разноименных концентратах и хвостах, с высокими затратами на селективное обогащение. В связи с увеличением объемов добычи труднообогатимых руд затруднено выделение селективных концентратов, при обогащении руд ухудшилось качество концентратов, снизились показатели металлургического производства.

Пиromеталлургические технологии переработки сырья цветных металлов в последние десятилетия развиваются на основе электротермических и автогенных процессов плавления (процесс Ванюкова А.В., взвешенная плавка и др.), процессов с интенсивным барботажем расплавов газами (процессы QSL, Aussmelt, Isasmelt). В гидromеталлургических процессах применяется механоактивация и сверхтонкое измельчение сырья (процесс Альбион), а для повышения скорости реакций и производительности агрегатов – автоклавные технологии выщелачивания и очистки растворов от примесей.

Основание и исходные данные для разработки работы:

В связи с вовлечением в производство низкокачественного сырья, в металлургии актуальна проблема разработки новых технологий для переработки полиметаллических концентратов и промпродуктов. Исследования по переработке свинцовых, медных и никелевых концентратов, основанные на использовании солей щелочных металлов, доказывают перспективность технологий с применением таких добавок в шихту, сочетания пиро и гидromеталлургических операций.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы:

Ограничено число публикаций по изучению реакций сульфидов с карбонатами натрия и калия. Обзор публикаций показал, что в нейтральной атмосфере или в присутствии углеродистого восстановителя сульфиды металлов, в частности сульфид свинца восстанавливаются до металла, а щелочные металлы образуют сульфиды натрия и калия. В промышленном масштабе были опробованы процессы содовой и сульфатной плавки, однако эти технологии не получили широкого применения.

Предложены процессы плавления сульфидных материалов в расплавах щелочи при подаче кислородсодержащего газа. Эти процессы позволяют при низких температурах от 340 - 350 °С до 600 - 700 °С восстанавливать до металлов сульфиды свинца, меди, никеля и железа. В окислительной атмосфере сера сульфидов связывается в сульфаты натрия и калия, исключая

выделение серосодержащих газов, что является предпосылкой создания экологически чистых процессов.

Для извлечения цветных металлов, руду обогащают флотацией и концентрат, смешанный с карбонатом или бикарбонатом обжигают, огарок смешивают с водой, чтобы отделить сульфаты металлов от соединений железа и другого твердого остатка, раствор сульфатов фильтруют от твердых частиц и цветных металлов, восстановленных осаждением или электролизом.

Целью исследования является разработка технологической схемы переработки коллективных концентратов и промпродуктов цветных металлов на основе применения солей щелочных металлов, в частности кальцинированной соды.

В работе проведен термодинамический анализ реакций в системах сульфид металла – карбонат натрия – кислород, выполнены лабораторные исследования процессов обжига и плавления шихт, водного и кислого выщелачивания продуктов обжига, разработаны технологическая и аппаратурная схемы, эскизы и чертежи стендовой установки, опубликовано одна статья.

Объекты исследования :

- полиметаллические концентраты;
- процессы обжига шихт содержащих сульфидный материал и карбонат натрия;
- процессы водного и кислотного выщелачивания огарков;
- процессы плавления кеков от выщелачивания огарков.

Цель работы:

Целью данной диссертационной работы явилось изучение распределения компонентов исходного сырья по продуктам технологической схемы. Разработка технологической схемы переработки полиметаллических концентратов и промпродуктов цветных металлов на основе обжига шихты с содой, водного и кислотного выщелачивания огарков, плавке кека содержащего свинец и благородные металлы, с выводом серы в водные растворы сульфатов натрия и калия.

Методы и методология проведения работы:

- расчеты термодинамики процессов на основе ПО «HSC Chemistry 8» компании «Outotec» (Финляндия);
- применение методов анализа: хроматографии газов, рентгеноспектрального, гравиметрического;
- инженерные расчеты процессов обжига, водного и кислого выщелачивания с составлением материальных балансов процесса;
- вероятно - детерминированное планирование экспериментов и обработки экспериментальных данных.

Основные технологические и технико-эксплуатационные показатели:

Проведен обжиг смесей сульфидов меди, железа, свинца и цинка, а также обжиг низкокачественного полиметаллического концентрата. Степень десульфуризации сульфидов при 600-700 °С, за 90-120 мин достигал 98-99 %.

Продукты обжига подвергались водному и кислотному выщелачиванию с целью извлечения серы в водный раствор сульфата натрия, а меди и цинка в кислый раствор. Исходные материалы и продукты обжига после обжига и выщелачивания анализировались на содержание металлов с применением спектрофотометра СПАРК - 1.

Газы, отходящие из реактора обжига, содержали SO_2 по данным газоанализатора в пределах 20 - 50 мг/м³ при содержании CO_2 от 0,3 до 25 - 30 % (объемных). Это свидетельствует о том, что в системах $\text{MeS} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{O}_2$ при температурах выше температур начала окисления сульфидов сера связывается в прочный сульфат натрия Na_2SO_4 , а исходные сульфиды превращаются в оксиды и металлы. Это является основой экологически чистой технологий переработки сульфидных концентратов и промпродуктов металлургического производства без образования больших объемов серусодержащих газов и соответственно выбросов 25-30% этих газов в атмосферу.

Получаемый сульфат натрия легко выщелачивается водой и после процессов выпарки может использоваться как товарный продукт. Часть сульфата натрия может направляться на электролиз с получением растворов щелочи (NaOH) и после карбонизации образующимися при обжиге газами содержащими диоксид углерода (CO_2) в виде карбоната натрия возвращаться в голову процесса.

В результате опытов по обжигу концентрата и водному выщелачиванию огарка получен раствор сульфата натрия и кека - 1 содержащий цветные и благородные металлы. При кислом выщелачивании кека - 1 водного выщелачивания получены кислый раствор сульфатов меди, цинка, железа и сульфатный кек - 2 содержащий свинец и благородные металлы. После карбонизации кека - 2 в растворе соды и отделения фильтрата содержащего сульфат натрия получен кек - 3 содержащий свинец в виде PbCO_3 . Плавление карбонатного кека-3 с восстановителем позволило получить легкоплавкие шлаки и черновой свинец с концентрацией в нем благородных металлов.

Для оптимальных условий обжига полиметаллического концентрата было проведено 3 опыта с навесками по $100 \cdot 10^{-3}$ кг исходного Малевского концентрата. На основе составов шихты, кека-1 водного выщелачивания, кека-2 кислого выщелачивания, растворов, чернового свинца и шлака, и газов по программе "Balans" были рассчитаны материальные балансы процессов и извлечение металлов в продукты. Практический выход продуктов, полученный в опытах хорошо коррелирует с расчетным количеством продукта процесса.

В целом из полиметаллического концентрата 98,5 - 99,5 % железа, меди и цинка извлечены в раствор кислого выщелачивания. Сульфат натрия полностью извлечен в водный раствор, при упаривании которого получена соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При плавке кека - 3 получен черновой свинец и шлак. Извлечение свинца в черновой металл составило 98 %. В черновой свинец

дополнительно извлечена медь и благородные металлы.

Область применения: Metallургия цветных металлов, переработка комплексных полиметаллических концентратов и промпродуктов металлургического производства.

Научная новизна работы:

- экспериментально показано, что сера сульфидов металлов при обжиге в окислительной атмосфере полностью связывается в прочный сульфат натрия легко извлекаемый при выщелачивании водой;
- кислое выщелачивание огарка после удаления сульфата натрия позволяет извлечь в растворы медь, цинк и железо, полученные растворы после очистки от железа пригодны для извлечения меди и железа электролизом;
- в кеках кислого выщелачивания концентрируется свинец и благородные металлы, карбонизация сульфатного свинцового кека и дальнейшая восстановительная плавка карбонатного кека в смеси флюсами позволяет извлечь в черновой металл свинец и сопутствующие благородные металлы.

Практическая значимость работы:

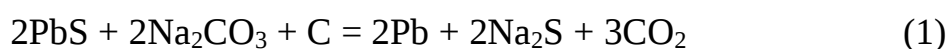
Технология прямой металлургической переработки коллективных концентратов позволит повысить технико-экономические показатели и комплексность использования сырья, решить проблему утилизации серы сульфидного сырья.

Эффективность работы:

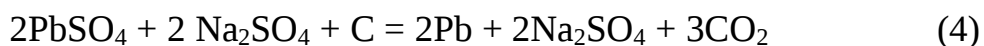
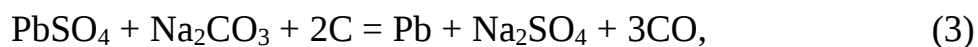
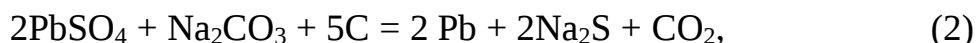
В опытах по сульфид-сода-сульфатной схеме переработки коллективных концентратов получены данные по распределению ценных компонентов для последующего проектирования технологии и аппаратного оформления. Социальный и экономический эффект заключается в повышении сквозного извлечения ценных компонентов исходного металлургического сырья, расширении сырьевой базы. Экологический эффект достигается за счет полного связывания серы сульфидного сырья в легко выщелачиваемый водой сульфат натрия, регенерации исходных солей щелочных металлов.

1 Литературный обзор по выбору и обоснованию технологий переработки полиметаллических концентратов цветных металлов

В 1953-1975 гг. проводились исследования под руководством Сушкова К.В [1] по содовой плавке свинцовых концентратов. Свинцовый сульфидный концентрат спекают на агломерационных машинах с добавкой в шихту кальцинированной соды и угля,. агломерат плавят в шахтной печи без добавки флюсов. Продуктами плавки являются черновой свинец и штейно-шлаковый расплав. Также предлагалась прямая переработка свинцового концентрата в руднотермических печах без агломерации [2]. В последнем случае восстановление свинца из сульфидов при добавлении в шихту каустической соды и углеродистого восстановителя протекает по схеме:



Технология содовой плавки использована в работе Луганова В.А.[3] для переработки сульфатных свинец и цинксодержащих пылей медеплавильного производства. Основные реакции восстановления свинца из сульфатов:



Восстановительную плавку свинецсодержащих материалов при добавке в шихту сульфата натрия и каустической соды проводили в промышленных условиях под руководством Полывянного И.Р. [4].

В последние десятилетия исследованы процессы плавки сульфидных концентратов с солями натрия и калия (щелочи, карбонаты), и разработаны способы переработки свинцовых, медных и никелевых концентратов.

В патенте Ходова Н.В. и др. [5] предложен способ извлечения свинца включающий подачу расплавленного гидроксида калия, свинецсодержащего сырья и кислородсодержащего газа в реакционную зону с температурой 600-700 °С, в результате чего получают черновой свинец и расплав содержащий гидроксид калия, сульфат калия, карбонат калия, сульфиды цинка, меди, железа и пустую породу.

В патенте Маслова В.И. и др. [6] предложен способ комплексной переработки полиметаллического сульфидного сырья тяжелых цветных и драгоценных металлов, включающий их отдельную плавку в печи с глубокой ванной в присутствии смеси солей щелочных металлов и углеродсодержащего восстановителя с получением черновых металлов,

шлакового, штейнового или шлакоштейнового плавок. Шлакоштейновые плавы от плавки свинцового сырья используют в качестве флюса для плавки сурьмяного сырья, а штейн или кек от выщелачивания штейна от плавки сурьмяного сырья - в качестве сырья при плавке свинцового или драгметалльного сырья.

В патенте Мотовилова В.А. и др. [7] предложен способ переработки сульфидных продуктов, включающий обработку их в щелочном расплаве, отличающийся тем, что в качестве расплава применяют смесь, приготовленную из гидроксида натрия NaOH и гидроксида калия KOH в весовом соотношении NaOH:KOH от 0,65 до 0,75. Использование смеси щелочей позволяет снизить температуру плавки от 400-600 °С до 200 °С. При плавке пиритного концентрата в расплаве получали дисульфиды щелочных металлов в виде Na_2S_2 и K_2S_2 , а железо в виде взвеси гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$ черного цвета.

Под руководством Чекушина В.С. [8] выполнена диссертация Бакшеева С.П. по теме "Восстановление свинца из сульфидных и кислородных соединений в щелочных средах применительно к технологии производства металла из минерального и вторичного сырья". Изучены основы восстановления свинца из сульфидных и кислородных соединений в расплавленной щелочи и разработана экологически и экономически эффективная технология переработки минерального и вторичного свинцового сырья.

В патенте Чекушина В.С. и др. [9] предложен способ получения чернового свинца из концентратов путем обработки их щелочью с последующей плавкой. Концентраты загружают в печь в виде спека со щелочью в расплав оборотного шлака при интенсивном механическом перемешивании. Спек концентратов со щелочью получают при температуре 220 - 250 °С после влажной шихтоподготовки концентрата с 15 - 50% (от массы концентрата) NaOH. Способ обеспечивает уменьшение продолжительности процесса, минимальное воздействие на экологическую систему и достижение высокой степени извлечения свинца.

В публикациях Олейниковой Н.В. и др. [10 - 12] предложен механизм процессов восстановления сульфидов в щелочном расплаве «как электрохимический процесс с участием электродной пары Me^{z+} и S^{2-} в режиме внутреннего электролиза в системе, обеспечивающей утилизацию образующейся элементарной серы за счет химических реакций». Авторами изучено влияние факторов на металлизацию свинца, подтвержден химизм утилизации элементарной серы связанный с ее диспропорционированием и накоплением S^{2-} и SO_4^{2-} при возможном образовании полисульфидной серы, исследовано восстановление Pb из галенитов разных свинцовых концентратов в щелочной среде

В патенте Чекушина В.С. и др. [13] предложен способ восстановления меди из сульфидных продуктов в расплавленной щелочи при интенсивном механическом перемешивании твердожидкой системы лопастной мешалкой.

Процесс осуществляют при температуре 450 - 480 °С в течение 30 - 40 мин при барботировании через систему технического кислорода, расход которого составляет 350 - 375 % (мас.) от массы серы, присутствующей в исходном сульфидном продукте. Достигается высокая скорость процесса металлизации меди при исключении спекания материала.

В патенте Чекушина В.С. и др. [14] предложен способ переработки никельсодержащих сульфидных материалов включающий восстановление никеля с использованием каустической соды и технического кислорода при перемешивании. Восстановление никеля проводят при температуре 700 ± 10 °С, расходе технического кислорода 1,5 - 1,7 % от массы продукта, перемешивании в течение 10 - 15 мин. Затем ведут отделение сопутствующей меди магнитной сепарацией из плава при температуре 340 - 350 °С. Сконцентрированный на магнитных стержнях никелевый осадок, содержащий щелочной плав, подвергают отмывке в воде от каустической соды и сульфата натрия с соответствующим вымыванием немагнитных твердых частиц меди и разделением фаз центрифугированием. Магнитный никелевый осадок смывают в воду после размагничивания магнитных стержней с получением обезмеженного никеля.

В работе [15] экспериментально подтверждена возможность прямого восстановления никеля из его сульфидов (хизлевудита, пентландита, дисульфида) собственной сульфидной серой в расплаве гидроксида натрия в интервале температур 550 - 700 °С при достижении степени металлизации 95 - 98 %. Химизм реакций меняется в зависимости от продолжительности контакта фаз (8 - 12 мин). В щелочном плаве накапливаются полисульфиды натрия, которые разлагаются по реакции диспропорционирования и образования моносульфидной серы. Процесс восстановления никеля из сульфидов лимитируется внутридиффузионной кинетикой.

В патенте D.A.Norrgran [16] предложено для извлечения определенных цветных металлов (медь, никель, кобальт и цинк) из сульфидных руд проводить обжиг совместно с карбонатом или бикарбонатом щелочного металла, в частности с карбонатом натрия, добавляемым в шихту обжиговой печи с целью осуществления реакции сульфатизации. Руды, содержащие медь, никель, кобальт или цинковые сульфиды, подвергают обогащению флотацией и полученный концентрат, смешанный с карбонатом или бикарбонатом обжигают. Огарок смешивают с водой, чтобы отделить растворимые сульфаты металлов от соединений железа и другого твердого остатка. Раствор сульфатов фильтруют от твердых частиц и цветных металлов, восстановленных осаждением или электролизом. Расход карбоната щелочного металла составляет от 10 до 20 % от веса огарка, температура обжига от 550 °С до 650 °С, продолжительность обжига 2-4 часа.

В работе Longgang Ye, Chaobo Tang и др. [17] из Школы Металлургии и Окружающей среды (Китай) для разработки низкотемпературного метода выплавки сурьмы изучалось поведение сульфидов во время процесса плавления. В исследовании, основанном на термодинамическом анализе,

изучено поведение сульфидов PbS , Cu_2S , Bi_2S_3 и FeS_2 в расплаве солей $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$, с использованием XRD и TG – DSC методов. Результаты показали, что PbS реагирует с Na_2CO_3 с образованием PbO , а свинец получается при взаимодействии между PbO и PbS . Реакция разложения Bi_2S_3 начинается после 873 К, сульфид также реагирует с Na_2CO_3 , с образованием Na_2S и Bi_2O_3 , и легко получается NaBiS_2 . Cu_2S устойчив, и не реагирует с расплавом солей до 1173 К. FeS получен из-за разложения FeS_2 , а устойчивый NaFeS_2 образуется из-за соединения FeS и Na_2S . Поэтому, свинец и висмут переходят в сырую сурьму в процесс плавления.

Актуальна проблема разработки технологий переработки коллективных концентратов цветных металлов. Выработка месторождений монометаллического сырья и вовлечение в переработку труднообогатимых полиметаллических руд приводит к снижению показателей селективной флотации и металлургической переработки низкокачественных концентратов. Перевод обогащения сульфидных руд на коллективную флотацию повышает извлечение ценных компонентов. Для переноса проблемы разделения ценных компонентов на металлургический передел имеются предпосылки разработки технологии глубокой переработки сырья на основе сочетания принципов плавки с солями щелочных металлов. Создание технологий на базе процессов спекания и плавления с солями щелочных металлов нуждается в исследованиях термодинамики систем, проведении экспериментов по плавлению концентратов. Получаемые продукты могут быть переработаны по существующим схемам, либо необходима разработка новых процессов. Переработка коллективных концентратов позволит повысить извлечение металлов, сократить количество выбросов и отходов в окружающую среду.

Для разработки технологии переработки полиметаллических концентратов использован комплекс научных методов включая: аналитический обзор научных данных по направлению исследований, термодинамический анализ систем с использованием современных баз данных и программ, анализ вещественного и минералогического состава концентратов и продуктов методами рентгеноспектрального и спектрального анализа, постановка опытов с применением методов планирования экспериментов, расчеты материальных и тепловых балансов с применением компьютерных программ.

Технология переработки полиметаллического сырья позволит повысить сквозное извлечение ценных компонентов из низкокачественного сырья, расширить сырьевую базу цветной металлургии. В результате выполнения работы будут построены диаграммы парциальных давлений для сульфидных и оксидных систем, определены величины изменений энергии Гиббса и констант равновесия, выявлено влияние факторов на показатели процессов, рассчитаны материальные и тепловые балансы. Изучены процессы выщелачивания и электролиза пластов.

1.1 Минерально-сырьевая база полиметаллических руд в Казахстане

Казахстан располагает значительными ресурсами черных металлов, достаточными для обеспечения устойчивого развития отрасли в течение длительного времени. Главной сырьевой базой железа являются скарновые месторождения Северного Казахстана с высококачественными магнетитовыми рудами. Все промышленные запасы марганца сосредоточены в Центральном Казахстане, где представлены окисными и карбонатно-силикатно-окисными рудами. Хромиты располагаются на сравнительно небольшой площади в пределах Кемпирсайского дунит-периодитового массива в Западном Казахстане и характеризуются высоким качеством руд. Обеспеченность горнодобывающих предприятий запасами черных металлов – более 80 лет.

Основное количество балансовых запасов и месторождений меди сосредоточено в Восточном и Центральном Казахстане. Обеспеченность горнодобывающих предприятий подготовленными к эксплуатации запасами меди невелика и составляет ориентировочно 15 - 20 лет. В то же время в республике имеются все потенциальные возможности для развития минерально-сырьевой базы меднорудной промышленности. Резервом для укрепления минерально-сырьевой базы является ряд колчеданно-полиметаллических месторождений Восточного Казахстана (Артемьевское, Космурун, Акбастау и др.). Подготовлены к эксплуатации меднопорфировое месторождение Нурказган с рудами высокого качества в Центральном Казахстане, месторождение Шатырколь на юге республики и одно из крупнейших в Казахстане месторождение Жаман-Айбат в Жезказганском горнорудном районе. Реальные условия для развития медно-цинковой промышленности созданы в Западном Казахстане, где на базе разведанных медноколчеданных месторождений (50 лет Октября, Кундызды, Приорское и др.) предусматривается организация собственного горно-металлургического производства. Значительным потенциалом республики являются крупнейшие месторождения меднопорфирового типа Актогай, Айдарлы, Коксай и Бозшакольское. Вопросы вовлечения этих месторождений в отработку связаны прежде всего с решением технологических проблем, позволяющих вести рентабельную отработку низкосортных руд.

Разрабатываемые запасы свинцово-цинковых руд расположены преимущественно в Восточно-Казахстанской области, где на их базе действуют горно-обоганительные предприятия. Высокая эффективность разработки полиметаллических месторождений достигается благодаря комплексному использованию руд, с извлечением свинца, цинка, меди, золота, платиноидов и редких элементов. Главной проблемой свинцово-цинковой отрасли является, с одной стороны, отсутствие резервных месторождений с рентабельными запасами в сфере деятельности старых

горнорудных предприятий, с другой – необходимость строительства перерабатывающих комплексов в районах разведанных месторождений. Из-за отсутствия обогатительных фабрик сегодня не разрабатывается ряд месторождений свинца и цинка в различных регионах Казахстана. Обеспеченность запасами разрабатываемых месторождений не превышает 25 лет. В то же время перспективы открытия новых месторождений свинца и цинка с высокими содержаниями полезных компонентов имеются практически во всех регионах республики. Так, вовлечено в отработку выявленное в последние годы месторождение Шаймерден в Северном Казахстане с уникально высокими содержаниями цинка.

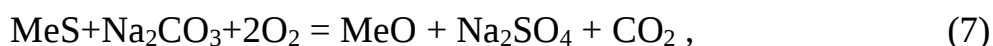
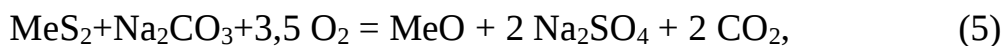
Выводы: Добавление солей щелочных металлов в шихту содержащую сульфиды цветных металлов позволяет при обжиге и плавке связать серу в сульфиды либо сульфаты натрия и калия. Сульфаты натрия и калия после выщелачивания продуктов могут направляться для регенерации солей щелочных металлов возвращаемых в оборот, а также для получения необходимого количества серной кислоты. В большинстве публикаций в качестве реагентов используются хлориды и гидроксиды натрия и калия, недостаточно исследований по окислению сульфидов в атмосфере содержащей кислород при добавлении в шихту карбоната натрия.

2 Распределение серы и сульфидов при обжиге полиметаллического концентрата

Полиметаллические сульфидные концентраты могут быть получены в результате коллективной флотации полиметаллических руд. При этом извлечение в коллективный концентрат всех ценных компонентов (Cu, Zn, Pb и др.) на 10-15 % выше в сравнении с извлечением в селективный концентрат.

Коллективный концентрат тяжелых цветных металлов может содержать: Cu₂S - халькозин, CuS - ковеллин, CuFeS₂ - халькопирит, ZnS - сфалерит и вюртцит, PbS - галенит, FeS₂ – пирит, Fe₂O₃-Fe₃O₄-FeO – оксиды железа, SiO₂ - кварц, кремнезем, Al₂O₃ – глинозем, CaCO₃-MgCO₃ – карбонаты. Концентрат также содержит благородные и редкие металлы.

При обжиге концентрата с содой термодинамически возможны реакции с образованием оксидов и металлов со связыванием серы в сульфат натрия и выделением диоксида углерода:



Для проведения опытов выбран имеющийся коллективный концентрат флотации шламов руды Малеевского месторождения.

Таблица 1 - Массовая доля элементов и соединений в Малеевском концентрате, %

Элемент	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Собщ	Ba	Ni	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Ca	Mg
% (вес)	27,29	10,58	5,99	17,30	0,13	0,10	0,13	35,96	0,31	0,004	0,24	<0,1	0,005	0,1

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа показали наличие в концентрате фаз сфалерита ZnS, галенита PbS, халькопирита CuFeS₂ и пирита FeS₂. Компоненты пустой породы (SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃, MgCO₃) составляют не более 0,5-0,7 %.

Рентгенодифрактометрический анализ был проведен на автоматизированном дифрактометре с Cu -излучением, р-фильтр. Условия съемки дифрактограмм: U=40

kV; 1=20 mA; шкала : 2000 имп; постоянная времени 2 с; съемка тэта-2 тэта; детектор 2 град/мин.

Состав исходного концентрата также был проанализирован нами на спектрофотометре СПАРК-1.

Таблица 2 - Массовая доля элементов в концентрате определенная на СПАРК-1, %

Элемент	Zn	Pb	Cu	Fe
% (вес)	27,6	5,9	7,57	21,6

Кальцинированная сода имеет следующий химический состав (мас. %): Na_2CO_3 - 92,8; K_2CO_3 - 3,8; Na_2SO_4 - 2,8; Cl - 0,5. Шихта гранулировалась на лабораторном чашевом грануляторе с диаметром тарели 0,45 м. при скорости $n = 60$ об/мин и наклоне $\alpha=45^\circ$. Готовые гранулы подсушивались на воздухе и в сушильной печи при температуре 110 °С. Гранулы шихты разделялись на классы со средним диаметром: 2,5; 4,5; 8,5; 12 мм.

Обжиг гранул проводился с навесками гранул по 50 г. при теоретическом расходе воздуха 55,2 л. В результате обжига гранул полученных из смеси Малевского концентрата и соды, при температурах 550 - 750 °С получали огарок следующего состава:

Таблица 3 - Составы огарков при температурах обжига 550 - 750 °С

Получено	Всего,г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂	Пр.
Огарок 550 °С	48,035	6,824	2,65	1,475	4,325	0,032	0,025	0,032	0,001	9,188	0,06	0,025	0,002	0,03	16,654	0,777	5,773	0,085	0	0,076
Содержание, %		14,207	5,516	3,07	9,003	0,068	0,052	0,068	0,002	19,128	0,125	0,052	0,005	0,062	34,671	1,617	12,017	0,178	0	0,157
Извлечение, %		99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	48,43	0,27	0	10,94
Огарок 600 °С	44,226	6,825	2,65	1,475	4,325	0,032	0,025	0,032	0,001	9,189	0,06	0,025	0,002	0,03	16,655	0,777	2,031	0,083	0	0,008
Содержание, %		14,6	5,81	3,03	9,2	0,08	0,06	0,08	0,002	18,1	0,12	0,05	0,006	0,6	29,4	1,3	16,7	0,8	0	0,017
Извлечение, %		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	17,04	0,26	0	1,09
Огарок 650 °С	43,818	6,823	2,649	1,475	4,324	0,032	0,025	0,032	0,001	9,046	0,06	0,025	0,002	0,03	16,652	0,777	1,705	0,086	0	0,072
Содержание, %		14,7	5,85	3,03	9,3	0,08	0,06	0,08	0,002	18,3	0,12	0,05	0,006	0,6	29,4	1,3	14,7	0,8	0	0,164
Извлечение, %		99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	98,45	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	14,31	0,27	0	10,44
Огарок 700 °С	43,115	6,828	2,651	1,476	4,327	0,033	0,025	0,033	0,001	8,899	0,06	0,025	0,003	0,03	16,663	0,777	0,132	0,843	0	0,312
Содержание, %		15,836	6,149	3,422	10,04	0,075	0,058	0,075	0,002	20,64	0,139	0,058	0,006	0,07	38,647	1,803	0,305	1,955	0	0,725
Извлечение, %		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	96,84	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	1,1	2,69	0	45,25
Огарок 750 °С	43,249	6,825	2,65	1,475	4,325	0,033	0,025	0,033	0,001	9,117	0,06	0,025	0,003	0,03	16,657	0,777	0,021	0,978	0	0,215
Содержание, %		15,782	6,128	3,411	10,00	0,075	0,058	0,075	0,002	21,08	0,139	0,058	0,006	0,069	38,514	1,797	0,048	2,261	0	0,498
Извлечение, %		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,21	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,17	3,12	0	31,18

При обжиге гранул в лабораторной установке практически не наблюдалось выноса пыли и содержание элементов в огарке и извлечение характеризуют распределение компонентов при обжиге. Практически все компоненты гранул на 99,9 - 100% извлекаются в огарок. Из реакций обжига следует, что при взаимодействии сульфидов металлов с содой в присутствии кислорода воздуха образуются оксиды металлов и сульфат натрия с выделением в газы диоксида углерода CO_2 .

Таким образом содержание и извлечение CO_2 в газы характеризует степень окисления сульфидов (т.е. десульфуризацию), а соответственно это степень образования водорастворимого сульфата натрия Na_2SO_4 . Распределение серы огарка в сульфат натрия при разных температурах обжига рассчитывали по следующей формуле:

$$D_{\text{SO}_4} = 100 - E_{\text{CO}_2} \quad (9)$$

Таблица 4 - Степень извлечения серы сульфидов в сульфат натрия

Наименование	Выход огарка, г	Содержание CO_2 , %	Извлечение CO_2 в газы	Извлечение серы сульфидов в Na_2SO_4
Огарок 550 °C	48,035	12,017	48,43	51,57
Огарок 600 °C	44,226	16,7	17,04	82,96
Огарок 650 °C	43,818	14,7	14,31	85,69
Огарок 700 °C	43,115	0,305	1,1	98,9
Огарок 750 °C	43,249	0,048	0,17	99,83

На основе данных таблицы построена зависимость характеризующая степень образования сульфата натрия в огарке приведенная на рисунке 1.

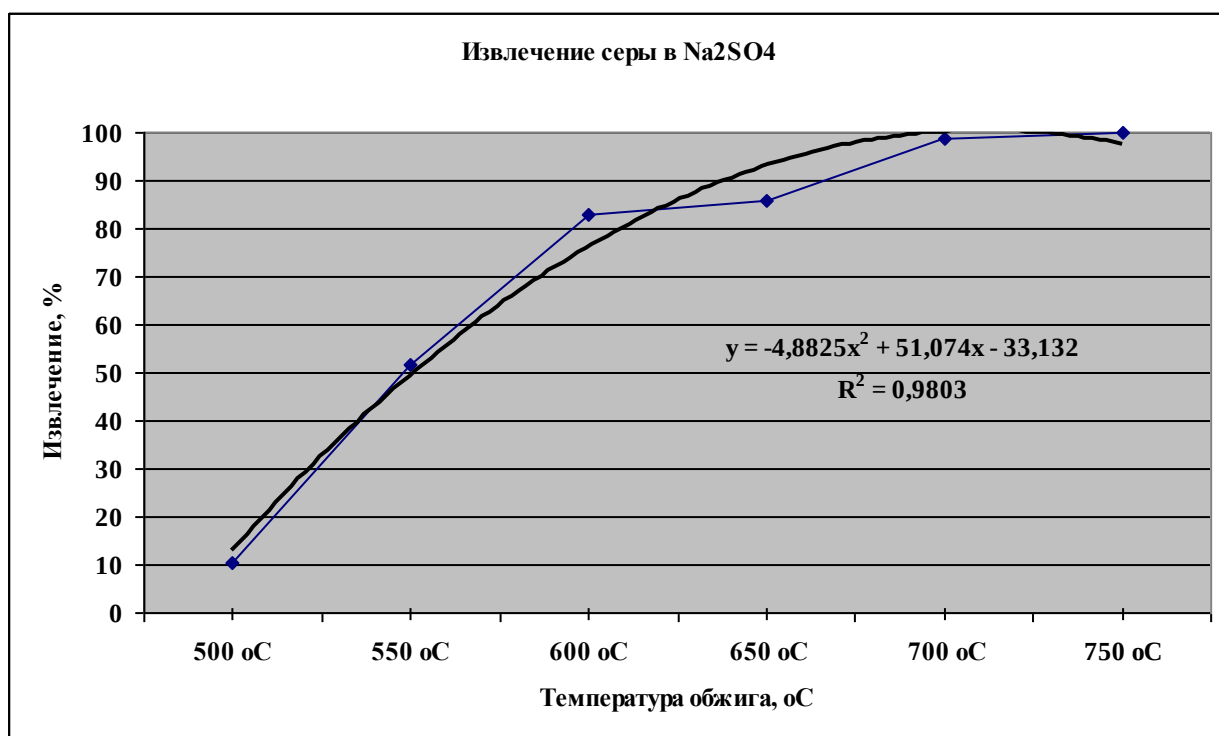


Рисунок 1 - Извлечение серы в сульфат натрия при обжиге
Малеевского концентрата с содой

Из рисунка 1 видно, что повышение температуры обжига гранул при продолжительности 120 минут увеличивает извлечение серы сульфидов в растворимый сульфат натрия. При температурах обжига около 750 °C наблюдается частичное оплавление и спекание гранул.

Продукт обжига на второй стадии переработки подвергли выщелачиванию водой при температуре 30 - 35 °C с целью извлечения сульфата натрия и остатка соды. Выщелачивание проводили в колбе с использованием магнитной мешалки.

Растворы анализировали на содержание компонентов и выпаривали с определением веса полученной соли.

Таблица 5 - Материальный баланс обжига гранул Малеевского концентрата 650 °С, 140 мин, воздух 44 л/час.

Поступило	Всего, г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	CO2	O2	N2	Прочие
Концентрат	25	6,825	2,65	1,475	4,325	0,033	0,025	0,033	0,001	9	0,06	0,025	0,003	0,03	0	0	0	0	0	0,517
Содержание, %		27,3	10,6	5,9	17,3	0,13	0,1	0,13	0,004	36	0,24	0,1	0,01	0,12	0	0	0	0	0	2,066
Сода	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0,189	0	0	0	0	16,656	0,777	11,919	0,285	0	0,174
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0	0,63	0	0	0	0	55,52	2,59	39,73	0,95	0	0,58
Воздух	135	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31,05	103,95	0
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	23	77	0
ИТОГО	190	6,825	2,65	1,475	4,325	0,033	0,025	0,033	0,001	9,189	0,06	0,025	0,003	0,03	16,656	0,777	11,919	31,335	103,95	0,691
Получено	Всего, г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	CO2	O2	N2	Прочие
Огарок	43,818	6,823	2,649	1,475	4,324	0,032	0,025	0,032	0,001	9,046	0,06	0,025	0,002	0,03	16,652	0,777	1,705	0,086	0	0,072
Содержание, %		14,7	5,85	3,03	9,3	0,08	0,06	0,08	0,002	18,3	0,12	0,05	0,006	0,6	29,4	1,3	14,7	0,8	0	0,164
Извлечение, %		99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	98,45	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	14,31	0,27	0	10,44
Газы	146,246	0	0	0	0	0	0	0	0	0,14	0	0	0	0	0	0	10,219	31,265	104,003	0,619
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0	0	0	0	0	0	6,2	20,5	72,3	0,423
Извлечение, %		0	0	0	0	0	0	0	0	1,53	0	0	0	0	0	0	85,73	99,78	100,05	89,6
ИТОГО	190,065	6,823	2,649	1,475	4,324	0,032	0,025	0,032	0,001	9,187	0,06	0,025	0,002	0,03	16,652	0,777	11,924	31,351	104,003	0,691
Невязка	0,065	-0,002	-0,001	0	-0,001	0	0	0	0	-0,002	0	0	0	0	-0,004	0	0,005	0,016	0,053	0

3 Распределение компонентов при водном выщелачивании огарка

Для изучения распределения компонентов при водном выщелачивании использовалась дистиллированная вода, огарки полученные при температуре обжига 750 °С. Выщелачивание проводили при отношении Ж:Т = 5:1, при продолжительности 120 минут с отбором раствора через 30, 45, 90 минут. Температура водного выщелачивания 60 °С.

После выщелачивания пульпу фильтровали на белом бумажном фильтре с получением кека - 1 и водного раствора сульфата натрия. Составы продуктов приведены в таблицах 6,7.

Таблица 6 - Состав кека - 1 и распределение компонентов в кек - 1 после выщелачивания огарка из Малеевского концентрата

Получено	Всего, г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	Na ₂ O	K ₂ O
Кек-1 30 мин	19,36	6,319	2,48	1,36	4,039	0,032	0,024	0,032	0,008	0,935	0,207	0,012
Содержание, %		32,64	12,808	7,024	20,865	0,165	0,124	0,165	0,041	4,83	1,069	0,06
Извлечение, %		99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	99,98	11,08	1,34	1,61
Кек-1 45 мин	19,53	6,322	2,481	1,36	4,041	0,032	0,024	0,032	0,008	0,414	0,226	0,012
Содержание, %		32,366	12,701	6,965	20,69	0,164	0,123	0,164	0,041	2,121	1,159	0,062
Извлечение, %		100	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	4,91	1,47	1,68
Кек-1 60 мин	19,312	6,319	2,48	1,36	4,04	0,032	0,024	0,032	0,008	0,206	0,226	0,012
Содержание, %		32,724	12,841	7,042	20,918	0,166	0,124	0,166	0,041	1,069	1,17	0,062
Извлечение, %		99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	2,45	1,47	1,67

В фильтрате водного выщелачивания присутствуют: Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, Na₂MoO₄, Na₂ReO₄, также возможно Na₃AsO₄, Na₃SbO₄. Наличие в водном фильтрате молибдата натрия оценивали реакцией образования молибденовых синей после нейтрализации водного раствора от РН=8-9 до рН =3-4 раствором серной кислоты и последующего восстановления образующейся молибденовой кислоты металлическим железом по реакциям:

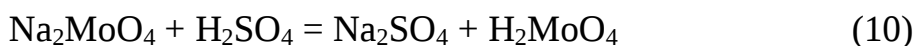


Таблица 7 - Состав раствора и распределение компонентов в раствор водного выщелачивания огарка из Малеевского концентрата

Поступило	Всего, г	S	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	H ₂	O ₂	Прочие
Раствор Na ₂ SO ₄ 30 мин	220,55	7,5	0,003	15,2	0,7	0,02	177,7	19,4	0,008
Содержание, %		3,4	0,002	6,9	0,32	0,01	80,6	8,8	0,004
Извлечение, %		88,9	6,21	98,6	98,4	99,96	99,9	83,9	8,43
Раствор Na ₂ SO ₄	220,54	8,03	0,003	15,2	0,7	0,02	177,8	18,8	0,003
Содержание, %		3,6	0,001	6,882	0,32	0,01	80,6	8,5	0,002
Извлечение, %		95,1	5,15	98,56	98,4	100,0	100,0	81,1	3,77
Раствор Na ₂ SO ₄	220,73	8,24	0,003	15,177	0,7	0,02	177,8	18,8	0,003
Содержание, %		3,7	0,001	6,876	0,32	0,01	80,6	8,5	0,001
Извлечение, %		97,6	5,16	98,55	98,4	100,0	100,0	81,1	2,92

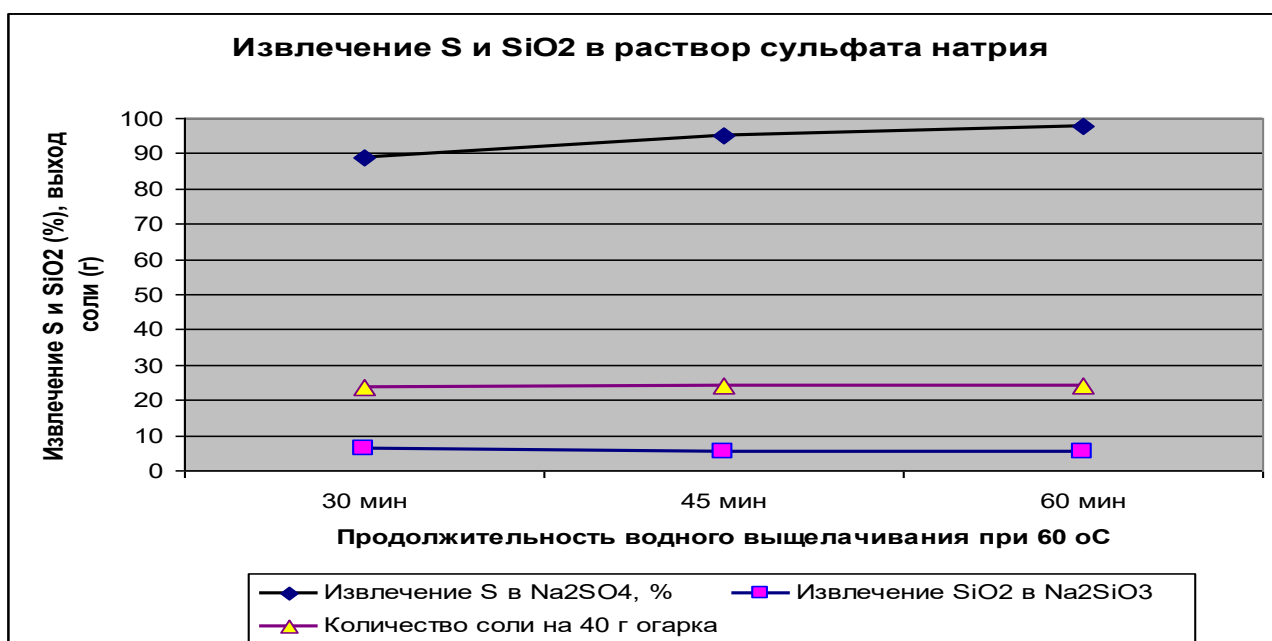


Рисунок 2 - Извлечение серы в раствор сульфата натрия и выход соли при водно выщелачивании

Таблица 8 - Материальный баланс водного выщелачивания, 60мин, 60 °С

Поступило	Всего, г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	CO2	H2	O2	Прочие
Огарок опыта №3	40	6,32	2,48	1,36	4,04	0,032	0,024	0,032	0,008	8,44	0,056	0,024	0,004	0,028	15,4	0,72	0,02	0	0,92	0,092
Содержание, %		15,8	6,2	3,4	10,1	0,08	0,06	0,08	0,02	21,1	0,14	0,06	0,01	0,07	38,5	1,8	0,05	0	2,3	0,23
Вода	200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	177,78	22,22	0
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	88,89	11,11	0
ИТОГО	240	6,32	2,48	1,36	4,04	0,032	0,024	0,032	0,008	8,44	0,056	0,024	0,004	0,028	15,4	0,72	0,02	177,78	23,14	0,092
Получено	Всего, г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	CO2	H2	O2	Прочие
Кек-1	19,312	6,319	2,48	1,36	4,04	0,032	0,024	0,032	0,008	0,206	0,053	0,024	0,004	0,028	0,226	0,012	0	0	4,374	0,089
Содержание, %		32,724	12,841	7,042	20,918	0,166	0,124	0,166	0,041	1,069	0,275	0,124	0,021	0,145	1,17	0,062	0	0	22,649	0,462
Извлечение, %		99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	2,45	94,83	99,99	99,99	99,99	1,47	1,67	0	0	18,9	97,07
Раствор Na2SO4	220,734	0	0	0	0	0	0	0	0	8,235	0,003	0	0	0	15,177	0,708	0,02	177,818	18,77	0,003
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0	3,731	0,001	0	0	0	6,876	0,321	0,009	80,558	8,503	0,001
Извлечение, %		0	0	0	0	0	0	0	0	97,57	5,16	0	0	0	98,55	98,35	100,02	100,02	81,11	2,92
ИТОГО	240,046	6,319	2,48	1,36	4,04	0,032	0,024	0,032	0,008	8,442	0,056	0,024	0,004	0,028	15,403	0,72	0,02	177,818	23,144	0,092
Невязка	0,046	-0,001	0	0	0	0	0	0	0	0,002	0	0	0	0	0,003	0	0	0,038	0,004	0

Из таблицы 8 следует, что сера сульфидного сырья на 97,57 % т.е. практически полностью извлекается в сульфат натрия.

В соответствии с протекающими реакциями сульфиды металлов окисляются и сера сульфидов связанная в сульфат натрия остается в составе огарка. Карбонат натрия при обжиге с сульфидами выделяет в газы диоксид углерода.

Также примеси молибдена и рения при обжиге образуют растворимые в воде соединения и извлекаются в раствор сульфата натрия.

4 Распределение компонентов при кислотом выщелачивании.

Для изучения распределения компонентов при кислотом выщелачивании использовались растворы серной кислоты с концентрацией 120, 150, 180 г/л H₂SO₄. Выщелачивали навеску по 10 грамм кека - 1 полученного после водного выщелачивания огарков. Для этого навеску гранул 250 грамм обжигали при 750 °С в течение 90 минут в муфельной печи при подаче воздуха..

Выщелачивание проводили при отношении Ж:Т = 10:1, при продолжительности 45, 60, 90 минут. Температура кислотного выщелачивания в ультра-термостате составляла 40, 60 и 80 °С. После выщелачивания пульпу фильтровали на белом бумажном фильтре с получением кека - 2 и раствора сульфатов металлов. Условия кислотного выщелачивания приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Условия опытов по кислотному выщелачиванию

Название	Продолжительность, мин	Температура, °С	Кислотность, г/л H ₂ SO ₄
Опыт №1	45	60	150
Опыт №2	60	60	150
Опыт №3	90	60	150
Опыт №4	45	60	120
Опыт №5	60	60	120
Опыт №6	90	60	120
Опыт №7	45	40	180
Опыт №8	60	40	180
Опыт №9	90	40	180
Опыт №10	45	80	150
Опыт №11	60	80	150
Опыт №12	90	80	150

Таблица 10 - Материальный баланс кислотного выщелачивания кека-1 90мин, 60 °С, 120 г/л

Поступило	Всего, г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂	O ₂	Прочие
Кек-1	10	3,27	1,28	0,71	2,09	0,017	0,012	0,016	0,004	0,08	0,028	0,012	0,002	0,014	0,12	0,006	0,005	2,26	0,074
Содержание, %		32,7	12,8	7,1	20,9	0,17	0,12	0,16	0,04	0,8	0,28	0,12	0,02	0,14	1,2	0,06	0,05	22,6	0,74
Раствор H ₂ SO ₄	100	0	0	0	0	0	0	0	0	4,3	0	0	0	0	0	0	84,22	10,52	0,96
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0	4,3	0	0	0	0	0	0	84,22	10,52	0,96
ИТОГО	110	3,27	1,28	0,71	2,09	0,017	0,012	0,016	0,004	4,38	0,028	0,012	0,002	0,014	0,12	0,006	84,225	12,78	1,034
Получено	Всего, г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂	O ₂	Прочие
Кек-2	5,472	0,229	1,28	0,074	1,14	0,009	0,007	0,011	0,003	0,309	0,026	0,012	0,002	0,014	0	0	0	2,317	0,038
Содержание, %		4,18	23,398	1,355	20,835	0,162	0,137	0,202	0,059	5,655	0,478	0,219	0,037	0,256	0	0	0	42,339	0,689
Извлечение, %		6,99	100,03	10,45	54,55	52,07	62,43	69,11	80,11	7,06	93,49	100,03	100,03	100,03	0	0	0	18,13	3,65
Раствор сульфатов MeSO ₄	104,553	3,042	0	0,636	0,95	0,008	0,005	0,005	0,001	4,072	0,002	0	0	0	0,12	0,006	84,244	10,466	0,997
Содержание, %		2,91	0	0,608	0,909	0,008	0,004	0,005	0,001	3,894	0,002	0	0	0	0,115	0,006	80,575	10,01	0,953
Извлечение, %		93,03	0	89,58	45,47	47,96	37,6	30,92	19,91	92,96	6,54	0	0	0	100,02	100,02	100,02	81,89	96,38
ИТОГО	110,025	3,271	1,28	0,71	2,091	0,017	0,012	0,016	0,004	4,381	0,028	0,012	0,002	0,014	0,12	0,006	84,244	12,783	1,034
Невязка	0,025	0,001	0	0	0,001	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0	0	0,019	0,003	0

Таблица 11 - Материальный баланс кислотного выщелачивания кека - 1, 60мин, 60 °С, 150 г/л

Поступило	Всего, г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	H2	O2	Прочие
Кек-1	10	3,27	1,28	0,71	2,09	0,017	0,012	0,016	0,004	0,08	0,028	0,012	0,002	0,014	0,12	0,006	0,005	2,26	0,074
Содержание, %		32,7	12,8	7,1	20,9	0,17	0,12	0,16	0,04	0,8	0,28	0,12	0,02	0,14	1,2	0,06	0,05	22,6	0,74
Раствор H2SO4	100	0	0	0	0	0	0	0	0	4,3	0	0	0	0	0	0	84,22	10,52	0,96
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0	4,3	0	0	0	0	0	0	84,22	10,52	0,96
ИТОГО	110	3,27	1,28	0,71	2,09	0,017	0,012	0,016	0,004	4,38	0,028	0,012	0,002	0,014	0,12	0,006	84,225	12,78	1,034
Получено	Всего, г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	H2	O2	Прочие
Кек-2	5,523	0,088	1,28	0,048	1,112	0,007	0,008	0,012	0,002	0,293	0,025	0,012	0,002	0,014	0	0	0	2,597	0,022
Содержание, %		1,596	23,173	0,875	20,133	0,133	0,149	0,217	0,037	5,31	0,445	0,217	0,036	0,253	0	0	0	47,017	0,407
Извлечение, %		2,7	99,98	6,81	53,2	43,35	68,41	74,88	51,44	6,7	87,76	99,98	99,98	99,98	0	0	0	20,32	2,17
Раствор сульфатов MeSO4	104,477	3,182	0	0,662	0,978	0,01	0,004	0,004	0,002	4,087	0,003	0	0	0	0,12	0,006	84,225	10,183	1,012
Содержание, %		3,046	0	0,633	0,936	0,009	0,004	0,004	0,002	3,912	0,003	0	0	0	0,115	0,006	80,616	9,747	0,968
Извлечение, %		97,3	0	93,19	46,79	56,64	31,58	25,11	48,55	93,3	12,22	0	0	0	100	100	100	79,68	97,83
ИТОГО	109,999	3,27	1,28	0,71	2,09	0,017	0,012	0,016	0,004	4,38	0,028	0,012	0,002	0,014	0,12	0,006	84,225	12,779	1,034
Невязка	-0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,001	0

Таблица 12 - Материальный баланс кислотного выщелачивания кека - 1, 60мин, 60 °С ,180 г/л

Поступило	Всего, г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	H2	O2	Прочие
Кек-1	10	3,27	1,28	0,71	2,09	0,017	0,012	0,016	0,004	0,08	0,028	0,012	0,002	0,014	0,12	0,006	0,005	2,26	0,074
Содержание, %		32,7	12,8	7,1	20,9	0,17	0,12	0,16	0,04	0,8	0,28	0,12	0,02	0,14	1,2	0,06	0,05	22,6	0,74
Раствор H2SO4	100	0	0	0	0	0	0	0	0	4,3	0	0	0	0	0	0	84,22	10,52	0,96
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0	4,3	0	0	0	0	0	0	84,22	10,52	0,96
ИТОГО	110	3,27	1,28	0,71	2,09	0,017	0,012	0,016	0,004	4,38	0,028	0,012	0,002	0,014	0,12	0,006	84,225	12,78	1,034
Получено	Всего, г	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	H2	O2	Прочие
Кек-2	5,359	0,205	1,28	0,066	1,059	0,009	0,007	0,011	0,003	0,309	0,026	0,012	0,002	0,014	0	0	0	2,313	0,042
Содержание, %		3,829	23,884	1,229	19,755	0,165	0,14	0,206	0,06	5,764	0,488	0,224	0,037	0,261	0	0	0	43,167	0,79
Извлечение, %		6,28	100	9,28	50,66	52,02	62,38	69,06	80,07	7,05	93,46	100	100	100	0	0	0	18,1	4,09
Раствор сульфатов MeSO4	104,646	3,065	0	0,644	1,031	0,008	0,005	0,005	0,001	4,071	0,002	0	0	0	0,12	0,006	84,229	10,467	0,992
Содержание, %		2,929	0	0,616	0,986	0,008	0,004	0,005	0,001	3,891	0,002	0	0	0	0,115	0,006	80,49	10,002	0,948
Извлечение, %		93,73	0	90,72	49,35	47,99	37,63	30,94	19,93	92,95	6,54	0	0	0	100	100	100	81,9	95,91
ИТОГО	110,005	3,27	1,28	0,71	2,09	0,017	0,012	0,016	0,004	4,38	0,028	0,012	0,002	0,014	0,12	0,006	84,229	12,781	1,034
Невязка	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,004	0,001	0

Кек-2 после выщелачивания раствором серной кислоты, фильтрации и промывки дистиллированной водой, также анализировали на содержание основных компонентов. Результаты анализа и выход кека приведены в таблице 13.

Таблица 13 - Содержание компонентов в кеке - 2, %

Содержание в кеке-2 после кислого выщелачивания, %								
Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Ni	S
5,6	22,4	1,6	21,729	0,196	0,148	0,21	0,056	5,501
5,6	22,4	1,6	21,729	0,196	0,148	0,21	0,056	5,501
4,2	23,4	1,4	20,835	0,162	0,137	0,202	0,059	5,655
3,8	23,8	1,3	19,48	0,184	0,142	0,201	0,051	5,318
2,1	30,1	1,1	16,6	0,15	0,22	0,18	0,1	3,2
1,6	23,2	0,9	20,133	0,133	0,149	0,217	0,037	5,31
4,0	23,4	1,3	20,868	0,162	0,137	0,202	0,059	5,666
3,8	23,9	1,3	19,755	0,165	0,14	0,206	0,06	5,764
3,5	24,0	1,2	19,831	0,155	0,133	0,207	0,043	5,774
3,3	23,6	1,2	20,845	0,151	0,133	0,188	0,044	5,275
2,9	22,9	0,8	22,227	0,15	0,131	0,184	0,043	5,283
1,8	21,5	0,7	23,5	0,13	0,125	0,168	0,034	5,436

В кеках кислого выщелачивания содержится SiO₂ 0,43 – 0,61 %, 0,2-0,26 Al₂O₃, 0,03-0,06 CaO, 0,23-0,3 MgO.

По данным анализов растворов и кеков рассчитаны балансы и извлечение компонентов в растворы и кек-2. На рисунке 3 показано извлечение металлов в кислый раствор.

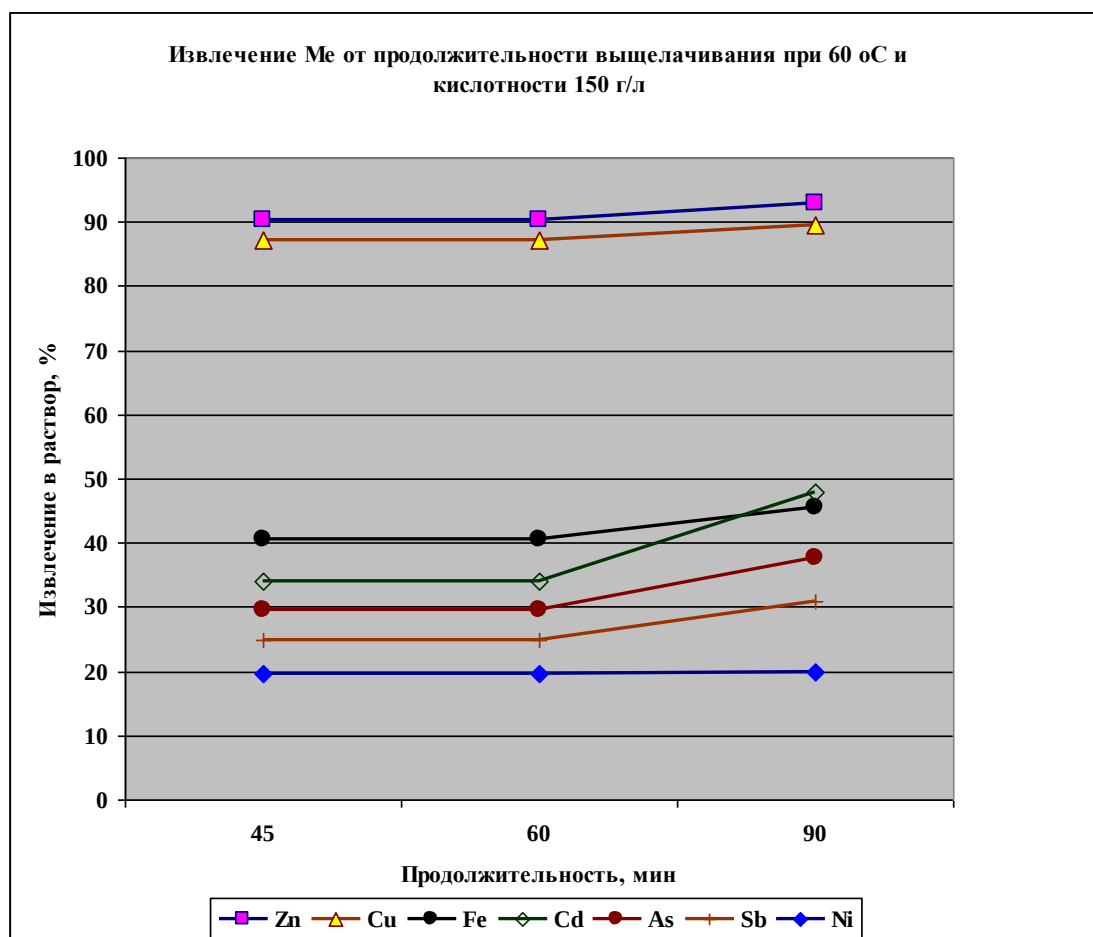


Рисунок 3 – Извлечение металлов в раствор при кислом выщелачивании.

Свинецсодержащий кек-2 анализировали методом рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа. На рисунке 4 и в таблице 14 приведены результаты рентгенофазового анализа, который показал наличие в кеке кислого выщелачивания сульфата свинца, кремнезема, оксида железа и ферритов цинка.

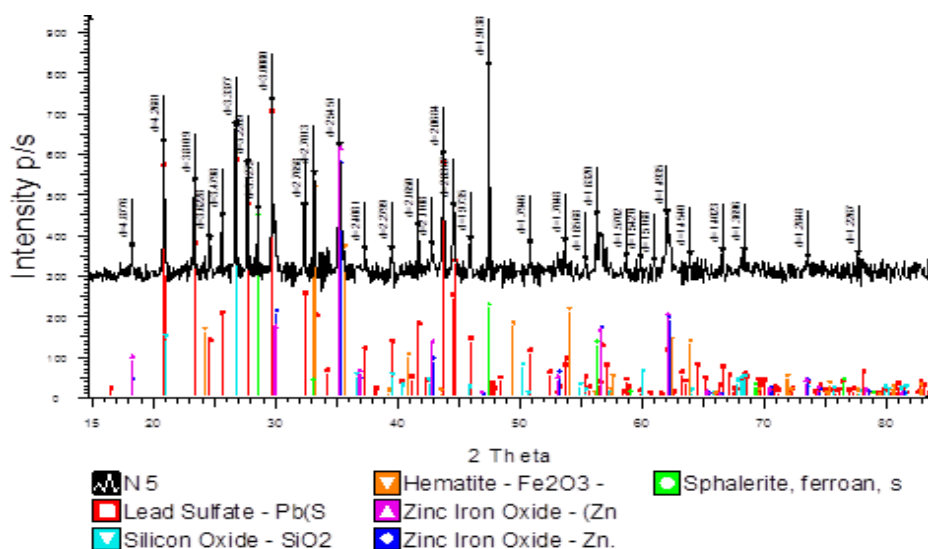
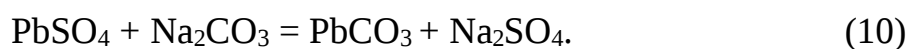


Рисунок 4 - Рентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ кека-2

Таблица 14 - Содержание фаз в пробе кека кислого выщелачивания

Compound Name	Formula	S-Q
Lead Sulfate	$\text{Pb}(\text{SO}_4)$	35.6
Silicon Oxide	SiO_2	25.6
Hematite	Fe_2O_3	12
Zinc Iron Oxide	$(\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{0.94})(\text{Fe}_{0.98}\text{Zn}_{1.02})\text{O}_4$	9.3
Zinc Iron Oxide	$\text{Zn}_{0.945}\text{Fe}_{1.78}\text{O}_{3.71}$	9
Sphalerite, ferroan, syn	$\text{Zn}_{0.825}\text{Fe}_{0.175}\text{S}$	8.5

Свинецсодержащие сульфатные кеки могут быть обработаны растворами соды концентрацией 200-250 г/л с целью карбонизации по реакции:



Карбонатный осадок далее восстанавливается при плавке на черновой металл, в который извлекаются примеси благородных металлов.

Таблица 15 - Сводный баланс обжига шихты при 650 °С, водного и кислого выщелачивания огарка

Поступило	г	Cu	Pb	Zn	Fe	Mo	Re	S	C	O ₂	Пр.
1.Шихта СК	10	0,67	1,22	1,23	1,43	0,13	0,011	2,5	0	0	2,83
Содержание, %		6,65	12,15	12,3	14,25	1,27	0,11	25	0	0	28,27
2.Сода Na ₂ CO ₃	9,94	0	0	0	0	0	0	0	1,13	1,077	7,74
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	11,32	10,83	77,85
3.Воздух	51,17	0	0	0	0	0	0	0	0	10,95	40,22
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0	21,4	78,6
4. Вода	150	0	0	0	0	0	0	0	0	133,35	16,65
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0	88,9	11,1
5.Раствор H ₂ SO ₄	111	0	0	0	0	0	0	6,51	0	88,13	16,36
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	5,86	0	79,4	14,74
6. Раствор H ₂ O ₂	11,12	0	0	0	0	0	0	0	0	10,06	1,06
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0	90,46	9,54
ИТОГО	343,23	0,67	1,22	1,23	1,43	0,13	0,011	9,01	1,13	243,57	84,86
Получено	г	Cu	Pb	Zn	Fe	Mo	Re	S	C	O ₂	Пр.
1.Газы обжига	42,87	0	0	0	0	0	0	0	0,39	1,68	40,8
Содержание, %		0	0	0	0	0	0	0	0,92	3,92	95,16
Извлечение, %		0	0	0	0	0	0	0	34,98	0,69	2,41
2. Раствор Na ₂ SO ₄	161,61	0	0	0	0	0,13	0,011	3,42	0,73	141,18	16,15
Содержание, %		0	0	0	0	0,08	0,007	2,11	0,45	87,36	9,99
Извлечение, %		0	0	0	0	98,3	95,94	37,93	65,01	57,96	35,77
3. Кек-2 KB	3,50	0,1	1,22	0,11	0,89	0,002	0	0,31	0	0,46	0,41
Содержание, %		2,86	34,71	3,26	25,48	0,05	0,013	8,80	0	13,05	11,77
Извлечение, %		15,07	100	9,28	62,6	1,34	4,06	3,42	0	0,19	0,91
4.Раствор MeSO ₄	135,24	0,57	0	1,12	0,53	0	0	5,28	0	100,24	27,5
Содержание, %		0,42	0	0,83	0,39	0	0	3,91	0	74,12	20,33
Извлечение, %		84,93	0	90,73	37,41	0,36	0	58,65	0	41,16	60,9
ИТОГО	343,22	0,67	1,22	1,23	1,43	0,127	0,011	9,00	1,13	243,56	84,86
Невязка	-0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,01	0

Из данных таблицы 15 следует, что при обжиге концентратов с содой и последующем водном выщелачивании огарка Mo и Re извлекаются в раствор сульфата натрия на 98,29 и 95,94 %. Медь и цинк извлекаются в раствор кислого выщелачивания на 84,93 и 90,73 %, а железо переходит в раствор на 37,41 % и в кек 62,6 %. Свинец полностью остается в кеке кислого выщелачивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы металлургии ориентированы на монометаллические селективные концентраты. Получение коллективных концентратов на 10-15% повышает извлечение ценных компонентов в концентрат на стадии флотации, исключает ряд операций селективной флотации, сгущения и фильтрации, снижает расход реагентов.

Целью работы являлась разработка технологической схемы переработки коллективных концентратов и промпродуктов цветных металлов на основе исследования термодинамики и массообмена окислительно-восстановительных процессов при обжиге, плавке шихты, содержащей концентраты и соли щелочных металлов.

Обзор источников информации показал, что в публикациях по вопросам применения солей щелочных металлов для переработки сульфидных концентратов и промпродуктов, в качестве реагентов используются хлориды и гидроксиды натрия и калия, недостаточно исследований по окислению сульфидов в атмосфере содержащей кислород при добавлении в шихту карбоната натрия. Расчетами по программам НАСА, HSC Chemistry, Ivtantermo for Windows выявлено, что реакции окисления сульфидов кислородом при добавлении в систему карбоната натрия имеют отрицательные значения энергии Гиббса и термодинамически возможны. Для сульфидов металлов вероятной является реакция с образованием оксида металла, но также возможно образование металла. Сера сульфидов переходит в сульфат натрия Na_2SO_4 с выделением из карбоната диоксида углерода CO_2 . Вероятность протекания реакций в системе сульфид – карбонат натрия – кислород убывает в ряду: $\text{FeS}_2 > \text{FeS} > \text{ZnS} > \text{PbS} > \text{CuS} > \text{Cu}_2\text{S}$. Наиболее вероятными для сульфидов железа с карбонатом натрия в окислительной атмосфере, являются реакции с образованием магнетита Fe_3O_4 , гематита Fe_2O_3 , менее вероятно образование оксида железа FeO и металлического железа Fe .

В известных процессах окисления простых сульфидов металлов порядок начала окисления характеризуется последовательностью: FeS , ZnS , PbS , Cu_2S . Экспериментально определена другая последовательность окисления сульфидов в присутствии карбоната натрия и кислорода: Cu_2S (415-430 °C), FeS_2 (490-515 °C), FeS (530-545 °C), PbS (545-560 °C), ZnS (735-750 °C). В опытах по обжигу шихты содержащей сульфиды металлов и кальцинированную соду, при подаче в качестве окислителя воздушного дутья - выделения сернистого ангидрида не наблюдалось. Отходящие газы содержали диоксид углерода CO_2 .

В предложенных технологиях переработки сульфидных материалов в расплавленных средах щелочей (KOH , NaOH) цветные металлы и железо выделяются в виде дисперсных частиц, которые трудно отделить от сплавов. Только в случае переработки богатых по свинцу концентратов легкоплавкий свинец отделяется в виде отдельной жидкой фазы.

Полиметаллические коллективные концентраты разнообразны по составу, включают сульфиды цветных металлов и железа имеющих температуры плавления выше 1100 °С, кроме того в них содержатся карбонаты, кремнезем и др. Опыты по прямой плавке шихты из высокосернистого коллективного концентрата и кальцинированной соды с добавлением кварцевого флюса выявили недостатки: стенки тиглей разъедались щелочным расплавом, процесс плавки при подаче воздушного дутья сопровождался вспениванием; небольшой выход сплава затруднял его отделение от щелочного плава; значительное количество свинца и цинка переходит в пыль, что требует ее отдельной переработки; получаемый сплав требует сложной схемы переработки.

Для переработки коллективных концентратов с примерно равным содержанием меди, цинка, свинца и железа – технологии с расплавлением шихты нецелесообразны вследствие возможности образования сложных сплавов металлов, оксидов, силикатов, сульфатов и др. Для технологии переработки коллективных сульфидных концентратов и промпродуктов принят альтернативный вариант, сочетающий пиро и гидрометаллургические операции. Предлагается комбинированная сульфид – сода - сульфатная технология: обжиг шихты – выщелачивание сульфата натрия водой – выщелачивание меди, цинка и железа раствором серной кислоты – плавление кека на черновой свинец.

Добавление солей щелочных металлов в шихту содержащую сульфиды позволяет при обжиге и плавке связать серу в сульфаты натрия и калия. Сульфаты натрия и калия могут направляться для регенерации солей щелочных металлов, возвращаемых в оборот, а также для получения необходимого количества серной кислоты.

Технология переработки коллективных концентратов с применением карбоната натрия (кальцинированной соды), позволит повысить технико-экономические показатели и комплексность использования сырья, решить проблему утилизации серы за счет связывания серы в сульфат натрия, который может использоваться в качестве товарного продукта, или направляться на регенерацию соды методами электролиза и карбонизации.

В опытах по переработке Малеевского концентрата исследовалось влияние температур обжига в узком интервале изменений: 650 - 750 °С. Степень извлечения составила: серы в сульфат натрия 98-100 %, извлечение меди, цинка и железа в кислый раствор 94-95 %, извлечение свинца в черновой металл 96,4 %.

Применение низкотемпературного (700-750 °С) обжига с использованием экзотермического эффекта протекающих реакций снижает энергетические затраты на переработку полиметаллических концентратов. Сокращение объема материала от концентрата до кека - 2 после кислого выщелачивания в 4-5 раз. Кек - 2 содержит, %: 18-30 Fe, 3-8 Cu, 12-22 Zn, 14-22 Pb, 2-4 S. В кеке сконцентрирован свинец и благородные металлы.

В результате исследований выявлено, что основная часть меди и цинка извлекается в сернокислый раствор. При этом извлечение железа в раствор зависит от условий обжига и определяется развитием реакций ферритообразования. Образование ферритов свинца, цинка и меди при обжиге снижает извлечение меди и цинка в кислый раствор.

Проведены опыты по переработке гранулированного с содой полиметаллического штейна. Исследовалось влияние температур обжига 620 - 700 °С, также подтверждена высокая степень десульфуризации 98,5 % и извлечение меди цинка и железа в раствор.

Выход продуктов контролировали с применением электронных весов ВЛТ-510-П (сарты). Содержание основных металлов определяли по анализу на спектрофотометре СПАРК-1, содержание CO_2 в газах определялось на хроматографе «Газахром-3101». Контрольные анализы кека проведены в лабораториях АО «ЦНЗМО» и РГП «НЦ КИМС РК». По программе «Balans» проведены расчеты материальных балансов. Определены составы продуктов всех переделов и определены возможные направления их применения.

На основе проведенных исследований разработана технологическая схема переработки сульфидных коллективных концентратов. Для уточнения режимных параметров и показателей сульфид-содо-сульфатной технологии переработки сульфидного полиметаллического сырья проведены укрупненные опыты по обжигу шихты концентрата при температуре 750 °С с навесками 0,5 кг в. Из огарка водным выщелачиванием извлечен сульфат натрия. Кек-1 далее выщелачивали раствором серной кислоты при концентрации серной кислоты 300-350 кг/м³. При выщелачивании дополнительно раствор аэрировали воздухом. Температуру поддерживали равной 40-50 °С, продолжительность 2-3 часа. По результатам анализов растворов и кеков извлечение металлов в раствор составило: медь 93-95 %, цинк 91-92 %, железо 58-65 %. С учетом проблем прямой плавки сульфатного свинцового кека-2, полученный после кислого выщелачивания сульфатный кек подвергали карбонизации в растворе содержащем 200-220 кг/м³ кальцинированной соды в течение 1 часа при температуре 50-60 °С. После фильтрации и промывки свинцовый кек плавил в шахтной печи с получением черного свинца и шлака.

Разработана аппаратурно-технологическая схема предлагаемой технологии. Головная операция обжига гранул может быть проведена в промышленно используемых печах шахтного типа. Обжиг шихты без грануляции в печах кипящего слоя или иных агрегатах требует дополнительных исследований. Операция водного выщелачивания сульфата натрия может вестись в чанах с механическим перемешиванием. Выделение сульфата натрия из содосульфатного раствора осуществляется выпариванием и кристаллизацией. Часть сульфата натрия можно регенерировать электролизом с получением раствора серной кислоты и щелочи. Кислое выщелачивание в растворе серной кислоты необходимо проводить при подаче окислителя в аппаратах с воздушным перемешиванием

(пачук) с целью окисления и полноты извлечения меди в раствор. Растворы, содержащие медь, цинк и железо в зависимости от содержания металлов могут быть переработаны по известным схемам. Сульфатный свинцовый кек требует дополнительной карбонизации в содовом растворе.

Проведены расчеты термодинамики реакций окисления сульфидов в присутствии солей щелочных металлов, проведены экспериментальные исследования плавки и обжига сульфидов, концентрата и штейна, разработана технологическая схема переработки сульфидных коллективных концентратов и промпродуктов, разработана аппаратурно-технологическая схема, выполнены эскизы и чертежи элементов стендовой установки. Опубликовано 1 статья в журнале «Горный журнал Казахстана».

Технология исключает выделение в атмосферу серосодержащих газов за счет связывания серы в сульфат натрия, который может использоваться в качестве товарного продукта, или направляться на регенерацию соды методами электролиза и карбонизации. Сульфид-содо-сульфатная технология позволяет извлечь в растворы медь, цинк и железо на 85-95 %, а также свинец и сопутствующие благородные металлы в черновой металл. Применение низкотемпературного (700-750 °С) обжига с использованием экзотермического эффекта реакций снижает энергетические затраты на переработку полиметаллических концентратов.

Схема переработки сульфидных полиметаллических концентратов, включает: грануляцию шихты со стехиометрическим количеством кальцинированной соды; окислительный обжиг шихты при температуре 700-750 °С; водное выщелачивание огарка с выводом остатков соды и сульфата натрия; кислотное выщелачивание кека-1 с получением сульфатного раствора меди, цинка и железа; содовую восстановительную плавку кека-2 содержащего свинец в сульфатной форме с получением черного свинца и шлака.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 2131474 РФ. Способ извлечения свинца из свинецсодержащего сырья/ Н.В.Ходов, О.К.Кузнецов; 1999. www.freepatent.ru/patents/2131474.
- 2 Пат. 2181781РФ. Способ комплексной переработки полиметаллического сырья / В.И.Маслов, А.Ю.Шустров, Ю.А.Маценко. – 2002. www.freepatent.ru/patents/2181781.
- 3 Пат. 2272081 (РФ). Способ переработки сульфидных продуктов / В.А.Мотовилов, Л.А. Парамонов, Ф.Ф. Борисков, Д.Ф. Борисков. 2004. – 2с. FindPatent.ru > patent/227/2272081.html.
- 4 Пат. 2283884 РФ. Способ получения чернового свинца / В.С. Чекушин, С.П. Бакшеев, Н.В. Олейникова. – 2006. – 2 с. www.freepatent.ru/patents/2283884.
- 5 Олейникова Н.В., Чекушин В.С., Бакшеев С.П. Восстановление металлов из сульфидных соединений // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – №2. – С.7–11.
- 6 Олейникова Н.В., Чекушин В.С., Бакшеев С.П. Восстановление свинца в системе сульфид свинца – расплав едкого натра // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – №5. – С. 22–27.
- 7 Олейникова Н.В., Чекушин В.С., Бакшеев С.П. Извлечение свинца в металлическую фазу из природных сульфидных соединений в щелочной среде// Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – №6. – С. 12-17.
- 8 Пат. 2329315 РФ. Способ восстановления меди из сульфидных продуктов / В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, А.А. Стародубцева, Л.А. Стародубцев. – 2008. www.freepatent.ru/patents/2329315.
- 9 Пат. 2495944 РФ. Способ переработки никельсодержащих сульфидных материалов / В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, А.В. Донцов; 2013. www.freepatent.ru/patents/2495944.
- 10 Чекушин В.С., Олейникова Н.В., Донцов А.В. Восстановление никеля из сульфидов концентрата разделения файнштейна // Изв. вузов. Цвет. металл.-я.- 2010. №1. – С.30 – 36.
- 11 Pat. 4,541,993 USA. Process for the sulfatization of non-ferrous metal sulfides / [Daniel A. Norrgran](http://www.freepatentsonline.com/4541993.html); 1985. [freepatentsonline.com/4541993.html](http://www.freepatentsonline.com/4541993.html).
- 12 Baimbetov B.S., Aitenov K.D., Bekisheva A.A., Abdikerim B.E. Metallic sulphide and sodium carbonate interacting processes // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. – №11. – С.26-34. [/http://www.metaljournal.com.ua/assets/Journal/english-edition/MMI_2015_11/004Baimbetov_B_S.pdf](http://www.metaljournal.com.ua/assets/Journal/english-edition/MMI_2015_11/004Baimbetov_B_S.pdf).
- 13 B.S.Baimbetov, K.D.Aitenov, A.A.Bekisheva, B.E.Abdikerim and L.A.Anarbek Selecting circuit processing sulfide raw materials using alkali metal salts // International Journal of Chemical Sciences: 14(4), 2016, 1-14, ISSN 0972-768X [/http://www.tsijournals.com/articles/selecting-circuit-processing-sulfide-raw-materials-using-alkali-metal-salts.pdf](http://www.tsijournals.com/articles/selecting-circuit-processing-sulfide-raw-materials-using-alkali-metal-salts.pdf).

14 Баимбетов Б.С. Развитие методов технологических расчетов в металлургии // Международный форум «Наука и инженерное образование без границ». – Алматы, КазНТУ, 2009 г. – С. 419-421.

15 А.А. Даулетова, Б.С. Баимбетов, К.Д. Айтенов, А.А. Бекишева. Исследование процесса выщелачивания сульфидов металлов в присутствии солей щелочных металлов «Горный журнал Казахстана», 2018 г. – № 6.

Приложение А

050026, Республика Казахстан,

г. Алматы, ул. Карасай
батыра, 146, оф. 401 тел. +7
(727) 375-44-96

E-mail:

[Yuliya.Bocharova@i](mailto:Yuliya.Bocharova@interrin.kz)

nterrin.kz

[Tatyana.Dolina@int](mailto:Tatyana.Dolina@interrin.kz)

errin.kz

[Irina.Pashinina@int](mailto:Irina.Pashinina@interrin.kz)

errin.kz [minmag.](mailto:minmag.kz)

kz

научно-технический и производственный

ГОРНЫЙ
ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА
Қазақстанның кен журналы

Статья «Обжиг сульфидного сырья с добавлением карбоната натрия
в

условиях вибропульсирующего слоя» (авторы Сайлау А.С., Хамит Ә.Х.) принята в
редакцию «Горного журнала Казахстана», зарегистрирована (№26062020/9) и будет
опубликована в №7 2020 г.

Ответственный
Бочарова Ю.А.

редактор

 /Бочарова Ю.А./

ОТЗЫВ

научного руководителя на диссертационную работу
на тему: «Исследование распределения основных и сопутствующих
компонентов полиметаллического сырья в сульфид-содо-сульфатной
технологии»

магистранта специальности 6М070900-Металлургия Хамит Ә.Х.

В настоящее время переработка полиметаллического коллективного сырья – это задача, которая требует решения. Разрабатываемая технология переработки сульфидных полиметаллических концентратов решает проблему выброса сернистых газов в окружающую среду и основана на обжиге шихты с добавлением карбоната натрия при 550 – 750 °С, водном выщелачивании огарков при температурах 60 - 65 °С с выводом распределения ценных и сопутствующих компонентов.

Магистерская диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы.

Во введение обоснована актуальность темы диссертационной работы, раскрыты цель и задачи исследования, научная новизна. В первой главе рассмотрен литературный обзор и минерально-сырьевая база полиметаллических руд. Во второй главе описана методика распределения серы в сульфидах при обжиге полиметаллического концентрата. Во третьей главе описано распределение компонентов при водном выщелачивании огарка. В четвертой главе описано распределение компонентов при кислом выщелачивании. Для проведения опытов выбран имеющийся коллективный концентрат флотации шламов руды Малеевского месторождения.

Магистерская диссертация Хамит Ә.Х. написано соответственно требованиям и решены все поставленные научные задачи. Результаты исследований обработаны и представлены в виде рисунков и таблиц.

Диссертационная работа магистранта заслуживает оценки отлично (91%), а Хамит Әбілқасым Хайнитдинұлы присвоения степени «Магистр технических наук» по специальности 6М070900-«Металлургия».

Научный руководитель
ассоц. профессор к.т.н.

 Б.С.Баимбетов

«07» 07 2020 г.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию
(наименование вида работы)

Хамит Әбілқасым Хайнитдинұлы
(Ф.И.О. обучающегося)

6M070900 – «Металлургия»
(шифр и наименование специальности)

На тему: «Исследование распределения основных и сопутствующих компонентов полиметаллического сырья в сульфид-содо-сульфатной технологии»

Выполнено:

- а) графическая часть _____ листах
б) пояснительная записка на 44 страницах

ЗАМЕЧАНИЕ К РАБОТЕ

Диссертационная работа ХамитӘ.Х. посвящена актуальной теме, которая направлена на исследование распределения основных и сопутствующих компонентов. На основании анализа литературных данных магистрантом обосновано научное направление исследований и показано, что наиболее перспективным способом переработки полиметаллического сырья является использование в переработке полиметаллического сырья сульфид-содо-сульфатной технологии.

В работе проведен термодинамический анализ реакций в системах сульфид металла – карбонат натрия – кислород, выполнены лабораторные исследования процессов обжига и выщелачивание.

В магистерской диссертации для решения проблем, возникшие в связи выработкой месторождения и обеднения полиметаллических материалов, не эффективности технологии предложенных в других исследованиях было предложено использовать технологию «термо-гидрометаллургической» переработки полиметаллических сульфидных материалов.

По замечаниям к работе не проведены сравнительные эксперименты по обжигу и выщелачиванию полиметаллического концентрата другого месторождения.

Оценка работы

Выпускная магистерская работа заслуживает оценку отлично (95%), а Хамит Әбілқасым Хайнитдинұлы присвоения степени «Магистр» по специальности 6M070900 – «Металлургия».

Рецензент

Доктор PhD

(должность, уч. степень, звание)

Б.Т.Алтайбаев

« 04 » 04. 2020 г.

ДАТА ОТЧЕТА: 2020-07-07 09:33:38

НАЗВАНИЕ:

Исследование распределения основных и сопутствующих компонентов полиметаллического сырья в сульфид-сода-сульфатной технологии

АВТОР:

Хамит Әбілқасым Хайнитдинұлы

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Болотпай Баимбетов

ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ:

ИМИПИ

ДАТА ЗАГРУЗКИ ДОКУМЕНТА:

2020-07-07 09:31:34

КОЛИЧЕСТВО ПОВТОРНЫХ ПРОВЕРОК ДОКУМЕНТА:

1

ПРОПУЩЕННЫЕ ВЕБ-СТРАНИЦЫ:

Объем найденных подоби

Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



Список возможных попыток манипуляций с текстом

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся манипуляций в тексте, с целью изменить результаты проверки. Для того, кто оценивает работу на бумажном носителе или в электронном формате, манипуляции могут быть невидимы (может быть также целенаправленное вписывание ошибок). Следует оценить, являются ли изменения преднамеренными или нет.

Замена букв	13	показать в тексте
Использование символов из другого алфавита - может указывать на способ обойти систему, поэтому следует установить их использование.		
Интервалы	0	показать в тексте
Количество увеличенного расстояния между буквами (просим определить является ли расстояние имитацией пробела, так как исходно слова могут быть написаны слитно).		
Микропробелы	0	показать в тексте
Количество пробелов с нулевым размером - необходимо проверить влияют ли они на неправильное разделение слов в тексте.		
Белые знаки	0	показать в тексте
Количество символов, выделенных белым цветом, пожалуйста, проверьте не используются ли белые символы вместо пробела, соединяя слова (в отчете подоби система изменяет автоматически цвет букв в черный, чтобы их сделать видимыми).		

Подобия по списку источников

Просмотрите список и проанализируйте, в особенности, те фрагменты, которые превышают КП №2 (выделенные жирным шрифтом). Используйте ссылку «Обозначить фрагмент» и обратите внимание на то, являются ли выделенные фрагменты повторяющимися короткими фразами, разбросанными в документе (совпадающие сходства), многочисленными короткими фразами расположенные рядом друг с другом (парафразирование) или обширными фрагментами без указания источника ("криптоцитаты").

10 самых длинных фраз (3,72 %)

Десять самых длинных фрагментов найденных во всех доступных ресурсах.