

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Сәтбаев университеті

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

УДК 669.334(043)

На правах рукописи

Швецов Никита Сергеевич

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Название диссертации «Исследование обжига и выщелачивания
окисленных медных руд Бозшакольского
месторождения»

Направление подготовки 7М07204 – Металлургия и обогащение
полезных ископаемых

Научный руководитель
Ассоц. профессор,
канд. техн. наук

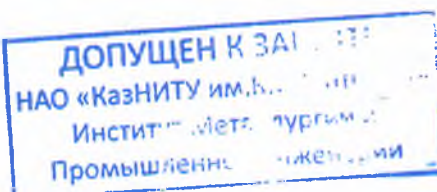
 Гусейнова Г.Д.
«14» 06 2021 г.

Рецензент

 Квятковский С.А.
«14» 06 2021 г.

Нормоконтроль канд. техн.
наук

 Қоңыратбекова С.С.
«14» 06 2021 г.



ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой МПТиТСМ
доктор филол. наук, д.т.н., ассоц. профессор
Чепуштанова Т.А.
«14» 06 2021 г.



Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология
специальных материалов»

7M07204 – Металлургия и обогащение полезных ископаемых

УТВЕРЖДАЮ
Заведующая кафедрой
МПИ ТСМ доктор PhD, к.т.н.,
ассоц. профессор
Чепуштанова Т.А.
2019 г.



ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Швецову Никите Сергеевичу

Тема: Исследование обжига и выщелачивания окисленных медных руд
Бозшакольского месторождения

Утверждена приказом ректора университета № 435-м от «3» декабря 2019г.

Срок сдачи законченной диссертации: «10» июня 2021 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: патенты, литература по
теме исследования - получение концентрата медного сырья методом обжига
руды и его дальнейшего выщелачивания, лабораторное оборудование.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) современное состояние рассматриваемой проблемы переработки
окисленных минералов меди;

б) экспериментальная часть: минералогический и фазовый анализ
забалансовой медной руды Бозшакольского месторождения, получение и
характеристика чернового медного концентрата; исследование процессов
обжига медных концентратов забалансовой руды: сульфатизирующего и
хлорирующего; проведение сернокислотное выщелачивание огарка после
обжига чернового концентрата.

Перечень графического материала, (темы презентационных слайдов):
демонстрационный материал с результатами исследований представлен на
15 слайдах.

Рекомендуемая основная литература:

1 Ракишев Б. М., Антоненко А.А. Минерально-сырьевая база цветных,
редких и редкоземельных металлов Казахстана // Цветные металлы. - 2010. - № 4. -
С. 13 – 16.

2 Уткин Н.И. Производство цветных металлов. – 2-е. изд. – М.: Интермет
Инжиниринг, 2004. – 442 с.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю и консультантам	Примечание
Введение	01.06.2020	
Критический анализ литературы по физико- химическим исследованиям обжига и выщелачивания окисленных медных руд Бозшакольского месторождения	20.03.2021	
Экспериментальная часть	20.04.2021	
Заключение	01.06.2021	

Подписи

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

Наименование раздела	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	Гусейнова Г.Д., ассоциированный профессор, канд.техн.наук.		
Аналитический обзор литературы			
Экспериментальная часть			
Заключение			
Нормоконтролер	Қоңыратбекова С.С., канд. техн. наук.		

Научный руководитель  Гусейнова Г.Д.

Задание принял к исполнению
обучающийся  Швецов Н.С.

Дата «3» декабря 2019 г.

АҢДАТПА

Осы диссертациялық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, әдебиеттерге аналитикалық шолудан, эксперименттік бөлімнен, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық жұмыс 80 бетте баяндалған, 18 суретті және 22 кестені қамтиды.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты теңгерімнен тыс мыс тотыққан кендерден алынған тазартылмаған концентраттарды күйдіру және сілтілендіру технологиясын сынау және ғылыми негіздерін әзірлеу болып табылады.

Зерттеу нысаны: Бозшакөл кен орнының тотыққан мыс кені.

Жұмыста тазартылмаған мыс концентраты алынды және оның сипаттамасы келтірілген, теңгерімнен тыс кеннің мыс концентраттарын күйдіру процестері зерттелген. Тазартылмаған концентратты сульфаттайтын күйдіруден кейінгі тұқылды күкірт қышқылды сілтісіздендіру жүргізілді және күйдірілген мыс концентратын күкірт қышқылды ерітудің кинетикалық сипаттамалары алынды.

АННОТАЦИЯ

Настоящая диссертационная работа состоит из задания, введения, аналитического обзора литературы, экспериментальной части, заключения, списка литературы. Диссертационная работа изложена на 80 страницах, содержит 16 рисунков и 22 таблицы.

Целью диссертационной работы является разработка научных основ и испытание технологии обжига и выщелачивания черновых концентратов, полученных из забалансовых медных окисленных руд.

Объект исследования: окисленная медная руда Бозшакольского месторождения.

В работе получен черновой медный концентрат и приведена его характеристика, исследованы процессы обжига медных концентратов забалансовой руды. Проведено сернокислотное выщелачивание огарка после сульфатизирующего обжига чернового концентрата и получены кинетические характеристики сернокислотного растворения обожженного медного концентрата.

ANNOTATION

This dissertation work consists of a task, an introduction, an analytical review of the literature, an experimental part, a conclusion, a list of literature. The dissertation work is presented on 80 pages, contains 16 figures and 22 tables.

The purpose of the thesis is to develop scientific foundations and test the technology of roasting and leaching of rough concentrates obtained from off-balance copper oxidized ores.

Research object: oxidized copper ore of the Bozshakol deposit.

In the work, a rough copper concentrate was obtained and its characteristics and characteristics were given, the processes of roasting of copper concentrates of off-balance ore were investigated. Sulfuric acid leaching of cinder was carried out after sulfatizing roasting of rough concentrate and kinetic characteristics of sulfuric acid dissolution of roasted copper concentrate were obtained.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	7
1	Аналитический обзор литературы	11
111.1	Комбинированные схемы переработки минерального сырья	11
1.2	Современная практика процессов обжига	12
1.3	Современные состояния гидрометаллургических способов извлечения меди	20
2	Экспериментальная часть	27
2.1	Минералогический и фазовый анализ забалансовой медной руды Бозшакольского ГОК	27
2.2	Получение и характеристика чернового медного концентрата	30
2.3	Исследование процессов обжига черновых медных концентратов забалансовой руды	32
2.3.1	Исследование процесса сульфатизирующего обжига чернового медного концентрата забалансовой руды	32
2.3.2	Исследование процесса хлорирующего обжига гранул чернового оксидного концентрата забалансовой руды	41
2.4	Гидрометаллургическая переработка огарка после обжига чернового концентрата забалансовой руды	49
2.4.1	Сернокислотное выщелачивание огарка после сульфатизирующего обжига чернового концентрата	49
2.4.2	Кинетические характеристики сернокислотного растворения обожженного чернового медного концентрата	51
2.5	Выбор рациональной обжигово-гидрометаллургической схемы комплексной переработки черновых медных оксидных концентратов	53
2.5.1	Полупромышленные испытания по хлорирующему обжигу	53
2.5.2	Хлорирующий обжиг гранул чернового концентрата в специализированной шахтной печи	54
	Заключение	61
	Перечень терминов и сокращений	64
	Список использованной литературы	65
	Приложение А. Оттиски публикаций	68

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научно-технологической проблемы. Среди цветных металлов по объемам производства и потребления медь занимает второе место в мире (после алюминия).

Медная промышленность – одна из ключевых отраслей Казахстана. В недрах страны находится 6 % мировых разведанных запасов меди. Промышленную значимость имеют месторождения медно-порфировых руд, медистых песчаников и медно-колчеданных [1]. Самое крупное в Казахстане месторождение медно-колчеданных руд расположено в Бозшакольском ГОК. Руды этого месторождения характеризуются полиметаллическим составом (промышленные элементы: основные - Cu, Mo, Zn; сопутствующие - Au, S). Основными производителями меди в Республике Казахстан являются Балхашский и Жезказганский медеплавильные заводы, где руды подвергают флотационному обогащению, полученный концентрат направляют на переработку по пирометаллургической технологии.

Некондиционные руды накапливаются в отвалах, а в недрах месторождений остаются в качестве горных потерь. Указанное сырье исчисляется многими миллиардами тонн, содержит миллионы тонн цветных металлов. Отвалы забалансовых и некондиционных руд, а также отработанные месторождения являются источником загрязнения окружающей среды за счет самопроизвольного выщелачивания из них меди, цинка, свинца, молибдена, мышьяка и других токсичных элементов [2]. Поэтому проблема разработки рациональных технологий извлечения ценных компонентов из руд и отвалов сохраняет свою актуальность.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы. Необходимость выполнения настоящей научно-исследовательской работы продиктована Государственной Программой индустриально-инновационного развития Республики Казахстан 2015–2020 годы. В частности, в Программе сказано, что в числе ключевых проблем сектора цветной металлургии находится "...истощение запасов богатых и легкодоступных руд цветных металлов и сложность обогащения из-за многокомпонентности минеральных составов...". В перечне задач Программы значатся: "...расширение существующего производства и освоение выпуска новой продукции из базовых металлов для смежных секторов; сокращение объемов импорта металлопродукции за счет развития отечественного конкурентоспособного производства...". В связи с этим расширяются возможности переработки труднообогатимых руд.

Актуальность работы. Основной сырьевой базой ТОО «KAZ Minerals Boshakol» является Бозшакольское месторождение медистых песчаников, которое обрабатывается ТОО «KAZ Minerals» на 6 действующих рудниках, которые находятся на территории восточного Казахстана. За 5 лет эксплуатации из недр извлечено более 100 млн. тонн руды, что составляет

12 % от общего количества балансовых запасов с остатком около 1.1 млрд. тонн.

Поэтому актуальной задачей является поиск новых технологий переработки бедного медьсодержащего сырья. К подобному сырью относятся забалансовые оксидные руды, содержащие 0,20 – 0,35 % меди и редкие металлы. Их переработка по известным гидрометаллургическим схемам не обеспечивает высокого извлечения ценных компонентов.

Разработка новой рентабельной технологии комплексной переработки забалансовых медных оксидных руд, позволяющей повысить извлечение ценных компонентов в товарные продукты, представляет собой важнейшую социально-экономическую задачу, так как способствует продлению сроков эксплуатации рудников.

Цель работы. Разработка научных основ и испытание технологии грануляции, обжига и выщелачивания черновых концентратов, полученных из забалансовых медных оксидных руд.

Объект исследования. Забалансовые окисленные медные и медно-молибденовые руды Бозшакольского месторождения.

Задачи исследований:

- 1) изучить особенности состава забалансового медьсодержащего и медно-молибденового сырья;
- 2) научно обосновать технологию упрочняющего гранулирования чернового медного концентрата;
- 3) установить параметры и выяснить физико-химические закономерности проведения сульфатизирующего и окислительно-хлорирующего обжига черновых медных концентратов с учетом их последующей эффективной гидрометаллургической переработки;
- 4) установить научные закономерности и технологические параметры процесса выщелачивания обожженных концентратов;
- 5) установить оптимальные параметры обжига и выщелачивания забалансовых медных концентратов, обеспечивающие извлечение меди и серебра не менее 96%.

Научная новизна:

- впервые получены многофакторные матрицы для отображения сушильных и обжиговых процессов по степени извлечения целевых продуктов с определением многофакторных зон оптимальной реализации процесса;
- энерго-стохастическая теория прочности дополнена алгоритмами расчета оптимальной высоты заполнения расходных бункеров при вариации технологического режима сушки гранул;
- впервые разработана многофакторная матрица управления сохранением целостности гранул концентрата при статической нагрузке в бункерах и реакторе в зависимости от высоты слоя и от параметров последующей термической обработки;
- впервые разработаны многофакторные модели процессов обжига и выщелачивания, полученные для различных материалов и учитывающие

относительную убыль массы при сушке, с установлением степени их обезвоживания, а также прочности полученных гранул;

- разработана методика изучения процесса обжига в политермических условиях с вариацией действующих факторов и построением математических моделей формирования максимума температуры, времени достижения этого максимума и общей продолжительности процесса;

- получены математические модели для отображения экзотермического обжига при вариации расхода воздуха и содержания серы, рассчитаны термохимические и теплотехнические параметры хлорирующего и сульфатизирующего обжига медных оксидных концентратов;

- впервые энергия активации процессов обжига определена на основе политермических моделей по подобию с кривыми нагревания в ДТА;

- определены кинетические характеристики процесса выщелачивания обожженных продуктов, указывающие на диффузионный режим процесса;

- метод равновесно-кинетического анализа (РКА) химических процессов дополнен учетом содержания активного вещества в исходном материале.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- 1) разработана технология, обеспечивающая переработку забалансовых оксидных медных и медно-молибденовых материалов, по схеме «обжиг-серноокислотное выщелачивание огарка» в вариантах сульфатизирующего и хлорирующего обжига; достигнуто извлечение меди и серебра в раствор на 98 %, молибдена – на 96 %;

- 2) технология отработана в опытно-промышленном масштабе с обеспечением сохранности окатышей более 80 % при транспортировке к обжиговому аппарату;

- 3) предложено использовать раствор галита в качестве связующего при гранулировании, что снизило расход хлорида натрия вдвое в сравнении с использованием сухого шихтования реагента;

- 4) оптимизирован экзотермический режим окисления, предотвращающий оплавление шихты при обжиге в печи шахтного типа.

Методология и методы исследования. Ввиду большего воздействия случайных факторов при протекании процессов с малым содержанием целевых элементов и более высоким содержанием примесей использовали физико-химические, статистические и вероятностные методики получения и анализа экспериментальных результатов.

Экспериментальные исследования проведены в лабораторных и укрупненно-лабораторных масштабах. Использованы математические методы планирования эксперимента, вероятностную модель прочности окускованных материалов. Для определения химического состава сырья и продуктов его переработки использовали: атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) Agilent 700-ES; атомно-абсорбционную спектрометрию Savant AA, спектрометрию с плазменным и электротермическим атомизатором и дейтериевой коррекцией фона для

быстрых и точных измерений в режимах поглощения и эмиссии; спектрофотометрию на КФК-3-01; рентгено-флуоресцентной спектрометрию на NITON XL. Фазовый состав определяли с использованием рентгенофазового, термогравиметрического, дифрактометра «D2 Phaser» фирмы «Bruker» методов анализа. Дериватографические методы анализа (на Derivatograf Q-1000 фирмы «МОН») использовали для определения термических и кинетических характеристик процесса термической обработки образцов.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) новые сведения о прочностных характеристиках сырых и высушенных окатышей из медного концентрата с использованием в качестве связующего технической воды и раствора галита;
- 2) уточненная методика расчета термохимического и теплотехнического процесса обжига с учетом полноты его протекания и вариации избытка воздуха;
- 3) результаты дифференциально-термического анализа черновых медных концентратов;
- 4) результаты исследований по оптимизации теплового режима сульфатизирующего и окислительно-хлорирующего обжига медных концентратов, а также теоретические и экспериментальные закономерности процессов их сульфатизирующего и хлорирующего обжига;
- 5) кинетические характеристики выщелачивания медного концентрата, подвергнутого сульфатизирующему и окислительно-хлорирующему обжигу;
- 6) технология переработки черновых медных и медно-молибденовых концентратов по схеме «обжиг - сернокислотное выщелачивание», обеспечивающая извлечение в товарные продукты не ниже 96-98 % меди, серебра и молибдена.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием сертифицированных физико-химических методик исследования, представительностью исходных данных, оценкой полученных результатов методом нелинейной множественной корреляции, удовлетворительной воспроизводимостью результатов лабораторных исследований и испытаний на опытно-промышленном участке.

Апробация работы: основные положения работы по теме диссертации изложены автором в работе:

- 1) «Разделение фаз сернокислотной суспензии, полученной после выщелачивания обожженной Бозшакольской руды», в сборнике материалов Международных XIX Байконуровских чтений «Роль инноваций в трансформации современного общества» 2019 г.;
- 2) «Исследование влияния температуры на скорость химической коррозии меди», Международные Сатпаевские чтения, 2020 г.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Комбинированные схемы переработки минерального сырья

В настоящее время значительная часть рудного сырья оксидного состава перерабатывается с использованием традиционных технологий, сочетающих флотационные и пирометаллургические методы, цинксодержащее сырье – с применением флотационных и гидрометаллургических процессов. В сложившейся с минеральным сырьем ситуации определены два основных направления его переработки [3,4]:

- для рядового сырья классическая технология с получением на стадии обогащения селективных концентратов и отвальных хвостов с последующей комплексной переработкой концентратов по существующим и новым пирометаллургическим процессам;

- для труднообогатимого сырья – комбинированная технология с выделением основной части металлов в моноселективные концентраты и выделением неразделяемых обычными приемами минеральных компонентов в полиметаллические промпродукты, переработка которых ведется пиро- и гидрометаллургическими методами.

Основными направлениями в переработке минерального сырья пирометаллургическими методами являются:

- кислородно-факельная плавка медного концентрата;
- плавка в жидкой ванне для медного и медно-цинкового сырья;
- автогенная шахтная плавка мышьяксодержащего медного и пиритного сырья.

Основной обязательной технологической операцией пирометаллургической переработки оксидного медного сырья является плавка на штейн. Цель такой плавки – полное расплавление шихты с получением двух жидких продуктов – штейна и шлака [5]. При этом ставится задача как можно полнее перевести в штейн медь и ряд других ценных компонентов, включая благородные металлы, а пустую породу ошлаковать.

Разработка и освоение автогенных процессов интенсивно продолжаются. В настоящее время известно более 20 освоенных промышленностью, внедряемых и изучаемых автогенных процессов [6,7].

Однако все они могут осуществляться при достаточно высоком содержании серы и, следовательно, на богатых по меди концентратах. В этом отношении менее требовательны процессы обжига, поскольку они проводятся при гораздо меньших, чем при плавках температурах [8].

Комбинированные схемы переработки медно-цинкового сырья используют в качестве головной операции:

- окислительный обжиг с последующей сульфатизацией;
- сульфатизирующий обжиг;
- сульфатохлорирующий обжиг.

1.2 Современная практика процессов обжига

В зависимости от характера поступающих материалов и последующих металлургических операций применяют следующие виды обжига:

- а) кальцинирующий;
- б) восстановительный;
- в) окислительный;
- г) сульфатизирующий;
- д) хлорирующий;

е) спекающий, которые не изменили своего основного содержания еще с середины двадцатого века. Все эти виды обжига различаются между собой по химизму протекающих процессов.

Кальцинирующий обжиг производится при использовании карбонатных или сульфатных руд и преследует цель разложения карбонатов или сульфатов до оксидов и удаления конституционной и гигроскопической влаги [9].

При кальцинирующем обжиге уменьшаются масса материалов, поступающих в последующую металлургическую переработку и расход топлива при плавке и во многих случаях повышается извлечение металлов.

Кальцинирующий обжиг осуществляется в атмосфере воздуха при температурах более высоких, чем температуры разложения карбонатов и сульфатов отдельных металлов. Постоянная циркуляция воздуха при кальцинирующем обжиге необходима для удаления выделяющихся в процессе углекислого газа и сернистого ангидрида и для поддержания возможно низкого парциального давления этих газов в печной атмосфере.

Этот вид обжига применяется в металлургии чугуна и не имеет особого значения в металлургии меди [10].

Восстановительный обжиг применяют для восстановления свободных и связанных металлических оксидов руды или концентрата до состояния металла или до низших кислородных его соединений. Обжиг проводится в восстановительной атмосфере оксида углерода, иногда при добавке к руде восстановителя, например, в виде мелкого угля, при температурах 500-800 °С. Область его применения довольно ограничена. В металлургии меди известен опыт применения восстановительного обжига как предварительной операции при аммиачном выщелачивании окисленных руд, содержащих медь в формах хризоколлы [11].

Окислительный обжиг является наиболее распространенным видом обжига в пирометаллургии меди, никеля, свинца и цинка.

Окислительный обжиг имеет целью полное или частичное удаление серы из обжигаемых материалов и перевод оксидов в формы оксидов, шлакуемых при последующей плавке огарка.

Процесс обжига, при котором сера полностью удаляется из материалов, называют обжигом «намертво». Такой вид окислительного обжига применяется в пирометаллургии цинка и свинца, когда из оксидных

концентратов получают огарок, состоящий только из оксидов металлов.

В пирометаллургии меди и никеля обычно применяют неполный или частичный окислительный обжиг, при котором часть оксидов остается неизменной.

Применение такого вида обжига объясняется характером последующей плавки обожженных материалов. Плавка обожженных медных руд и концентратов обычно ведется на штейн и требует наличия в шихте определенного количества серы [12].

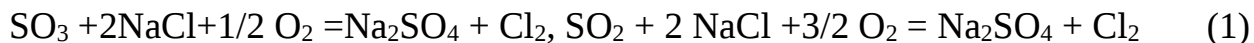
Таким образом, применение частичного окислительного обжига в металлургии меди, а иногда и в металлургии никеля, хотя и не является абсолютно необходимым, связано, главным образом, с экономическими причинами, т. е. с более рациональной общей схемой переработки исходного сырья.

Сульфатизирующий обжиг применяют в гидрометаллургии цветных металлов для перевода извлекаемых металлов в формы растворимых в воде сернокислых соединений, а железа – в форму нерастворимого моно-оксида железа. Сульфатизирующему обжигу подвергаются оксидные материалы или окисленные руды с добавкой оксидных руд. Процесс ведется в окислительной атмосфере при температурах ниже температур разложения сернокислых солей извлекаемых металлов. Чтобы обеспечить наилучшую сульфатизацию, в печи поддерживают умеренную тягу при слабом притоке воздуха и стремятся увеличить продолжительность контакта печных газов с обжигаемым материалом [13,14].

Процессы сульфатизации концентратов серной кислотой детально изучено, процесс хотя и проходит при повышенных температурах (до 300 °C), нами не рассматривается в качестве обжиговых и по сути своей определяются как разварка.

Хлорирующий обжиг применяют для перевода ценных металлов из состояния сульфидов и оксидов, нерастворимых в воде, в состояние растворимых хлоридов. Таким образом, в хлорирующий обжиг могут поступать оксидные и окисленные материалы.

Хлорирование осуществляется за счет добавляемой к обжигаемому материалу поваренной соли или другого содержащего хлор реагента, например, сильвинита – природной смеси хлоридов калия и натрия и карналлита; иногда материалы подвергаются хлорированию газообразным хлором [15]. Согласно последним экспериментальным данным, есть основание полагать, что в основе этого процесса лежит взаимодействие диоксида серы в присутствии кислорода с хлоридом натрия. SO₂ или SO₃, образующиеся при обжиге оксидов, разлагают хлорид натрия с образованием сульфата натрия и выделением газообразного хлора:



Последний хлорирует соединение металлов. Процесс ведется при

температурах 500-700 °С, в окислительной атмосфере.

Соединения меди, свинца, серебра хлорируются в первую очередь. Под действием кислорода менее устойчивые хлориды (FeCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2) разлагаются с образованием оксидов.

Результаты обжига, в конечном счете, зависят от степени устойчивости хлоридов различных металлов в атмосфере воздуха при данных температурных условиях.

Хлорирующий обжиг применяли для переработки огарков от обжига пиритных руд и концентратов с целью извлечения остающихся в огарках ценных металлов [16]. Процесс получил применение на некоторых никелевых заводах для отделения небольших количеств меди от никеля в полупродуктах никелевого производства.

Предложена комбинированная технологическая схема переработки сульфидного медного концентрата, полученного из руды Удоканского месторождения, включающая обжиг концентрата с KCl , выщелачивание продукта обжига водой и двухстадийное выщелачивание образующегося гидратного кека серной кислотой с получением в качестве конечных продуктов медного купороса и калийного удобрения. Определены технологические режимы основных переделов, обеспечивающие извлечение меди в конечный продукт (медный купорос) не ниже 95 %.

Агломерирующий обжиг преследует одновременно окускование мелкого материала и удаление серы.

При спекающем обжиге медных руд и концентратов основной задачей является окускование материалов [17]. При спекающем обжиге цинковых концентратов наиболее важной задачей является удаление серы, хотя некоторое укрупнение материала тоже имеет значение для дистилляционного процесса. Наконец, в металлургии свинца и в металлургии чугуна одинаково важно как окускование, так и обессеривание материала.

В спекающий или агломерирующий обжиг поступают не только окисные, но и окисные материалы. Для агломерации окисных и окисных материалов имеется существенное различие.

Агломерирующий обжиг окисных материалов является окислительным процессом, а процесс агломерации окисленных материалов обычно имеет характер восстановительного процесса. Первый процесс идет, в основном, за счет тепла, выделяющегося при окислении оксидов; второй - за счет тепла, выделяющегося при сжигании углеродистого топлива, которое вводится в состав шихты спекания.

Оба вида агломерирующего обжига ведутся при температурах более высоких, чем другие виды обжига. При агломерирующем обжиге происходит образование легкоплавких силикатов и силикатных и окисных эвтектик, частичное оплавление которых, в отличие от других видов обжига, приводит к частичному появлению жидкой фазы (оплавлению), которая быстро исчезает, сцепляя частицы твердой шихты.

Кроме классификации видов обжига по химизму процессов, возможно и

другая классификация, например, по характеру применяемой в процессах аппаратуры. В зависимости от применяемой аппаратуры различают следующие виды обжига:

Обжиг проводят:

- в многоподовых механических печах;
- в трубчатых вращающихся печах;
- во взвешенном состоянии в камерах сжигания;
- в кипящем слое;
- на агломерационных машинах;
- обжиг-плавка в комбинированной обжигово-плавильной печи.

Технология сульфатизирующего обжига давно известна и рассчитана на дальнейшее гидрометаллургическое продолжение с извлечением всех ценных компонентов.

Обжиг в подовых нагревательных печах с ручным перегребанием шихты металлическими лопатками. Использовали для небольших объемов производства и отличался низкой производительностью.

Он был заменен на обжиг в многоподовых печах с механическим перегребанием материала на каждом поду (от 8 до 12) с помощью вращающейся крестовины внутри шахты и перекрестным перемещением материала от периферии к центру и наоборот за счет изменения направления гребков на крестовине. Нагреваемый воздух поступал навстречу пересыпающемуся материалу через отверстия в подинах. Конструкция печи отличалась сложностью и требовала постоянную ревизию гребков на крестовине, при этом изготовление, монтаж огнеупорных подин и их эксплуатация представляли дополнительные трудности, а привод вращения крестовин отличался большим расходом электроэнергии.

Более эффективен обжиг во вращающихся трубчатых печах с пересыпанием и перемещением материала вдоль оси вращения печи с подачей газа-окислителя навстречу или по направлению движения материала. При этом неизбежен пылеунос дисперсной шихты от 8 до 12 %, улавливание пыли и возврат на обжиг [18]. Длина трубчатых печей составляет до 100-120 м и более; они оснащены энергоемким электроприводом для вращения барабана.

В обжиговой печи с «кипящим» слоем динамический напор дутья превышает массу слоя, и материал находится в интенсивном контакте с подаваемым газом-окислителем. Однако пылеунос из таких печей достигает 30-40%, и улавливание пыли требует многоступенчатую аппаратуру, по площади и объему в несколько раз превышающую размеры самой печи. Причем уносимая пыль не является достаточно прореагировавшей и подлежит возврату либо переработке в других агрегатах [19]. В печах КС невозможно перерабатывать дисперсную шихту – все частицы в кипящем слое оказываются разобщенными и контакт между ними сведен до минимума. При этом расход тепла нужен не только на нагрев материала, но и на избыток воздуха для поддержания «кипящего» слоя, ввиду чего обжиг в печи КС может быть эффективным только для богатых по сере концентратов. Кроме того,

отходящие газы и огарок имеют такую же высокую температуру, как и в самом кипящем слое.

Окатывание шихты с получением гранулированного материала (2-20 мм), обеспечивают наилучший контакт ее составляющих. В трубчатых печах гранулы частично разрушаются при пересыпании и пылеунос остается на том же уровне. В печах КС тонкие фракции гранул выносятся с газовым потоком, а крупные оседают на подине газораспределительной решетки, приводя к необходимости ее чистки. Кроме того, гранулы среднего класса растрескиваются с образованием до 30-40 % мелких осколков, и они выносятся из печи с отходящими газами. Поэтому ни в трубчатых (барабанных) печах, ни в печах кипящего слоя эффективность обжига гранулированной шихты по технологическим и по энергетическим соображениям снижается [20].

Наилучшими обжигowymi аппаратами для гранулированных материалов являются шахтные печи, в которых формируется плотный слой, через который подаваемый газ (воздух) фильтруется и обеспечивает наибольшую скорость химических реакций и наиболее полный теплообмен материала с газом. Слой опускается в шахте только под действием силы тяжести за счет работы узла разгрузки под шахтой в виде тарельчатого или лоткового питателя.

При освоении шахтных обжигowych печей выявилось их главное преимущество – наиболее полная утилизация тепла – и главный недостаток – неравномерность распределения температуры в зоне обжига.

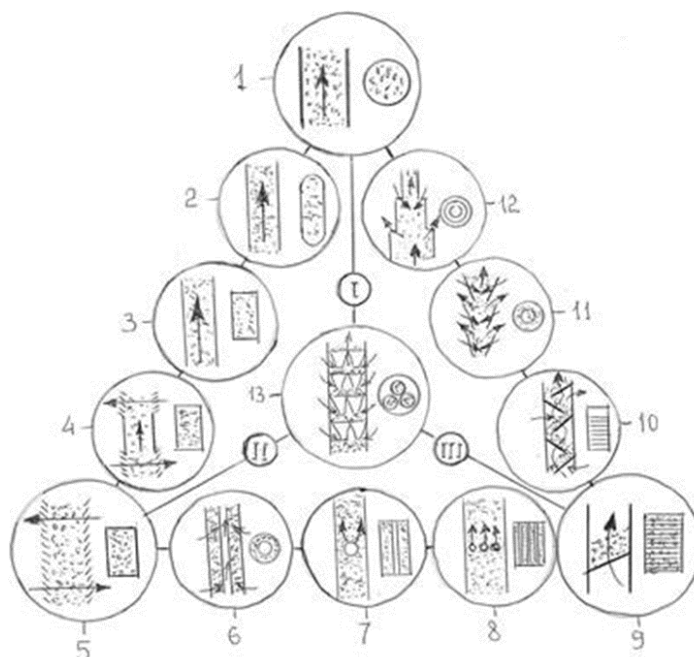
Множество предложенных и практически использованных конструктивных решений, в которых предусматривается обеспечение наилучшей утилизации тепла и равномерности обжига, позволяет заметить определенную преемственность конструкций и взаимосвязь их с процессами, осуществляемыми в шахтной печи (рисунок 1). Наиболее различающимися разновидностями обжигowych шахтных печей являются следующие три: цилиндрическая с противотоком газа и материала; жалюзийная с перекрестным током; печь с наклонной решеткой и скошенным противотоком.

В цилиндрических печах большого диаметра разность температур между центром и периферией может быть значительной. Поэтому вполне закономерен переход к овальному сечению (2), при котором доступ газа к центру печи облегчается. По сравнению с печами, имеющими овальное сечение, прямоугольные шахтные печи (3) более просты, чем и объясняется их широкое распространение.

Недостатком противоточных шахтных печей является неравномерное распределение температуры по высоте слоя. С целью сглаживания этой неравномерности предложена конструкция шахтной печи (4), в которой в верхней и нижней частях осуществляется перекрестный ток газа и материала. Для этого обе части потребовалось выполнить в виде жалюзийных стенок.

Подобная конструкция позволяет широко использовать возможность управления процессом обжига с помощью газового потока, поэтому логическим завершением тенденции к выравниванию температуры по

горизонтальному и вертикальному сечениям шахты явилась печь (5) со сплошными жалюзийными стенками [21].



Области применения: I – элементарных умеренных,
II – комбинированных, III – интенсивных термохимических процессов.
Даны вертикальные (слева) и горизонтальные (справа) разрезы печей.
(нумерация 1-13 расшифрована в тексте)

Рисунок 1 – Система конструкций шахтных обжиговых печей

В ней можно также проводить одновременно окислительные и восстановительные процессы на разных участках по высоте шахты. Однако необходимость уменьшения ширины неизбежно приводит к удлинению печи, и это создает свои проблемы в отношении равномерности загрузки и разгрузки.

Оригинальная конструкция шахтной печи, в которой прямоугольное сечение как бы свернуто в кольцо (6), предложена вместе с равномерно действующим разгрузочным устройством.

Внутренняя труба выполняет роль сборного газохода и ее можно использовать в системах циркуляции газового потока и даже в качестве газогенератора. Недостатком печи кольцевого типа, как и чисто жалюзийного варианта, является необходимость соблюдения минимальной ширины просвета во избежание неравномерности распределения температуры по горизонтальному сечению печи. Помимо этого, выходящий из жалюзи поток во внепечное пространство резко увеличивает скорость из-за уменьшения живого сечения жалюзийной стенки, что приводит к повышенному пылеуносу тонких фракций. Чтобы устранить это препятствие и повысить мощность единицы обжигового оборудования, было предложено внутреннюю трубу в

печи располагать горизонтально (7) и вновь вернуться к противотоку газа и материала. Эта идея получила развитие в конструкции печи (8), где имеется несколько горизонтальных газоподводящих труб. В этом случае размеры горизонтального сечения лимитируются гораздо меньше. По существу, в печи находится решетка, что гарантирует равномерность распределения газового потока по всей печи. Однако существенно затрудняется опускание материалов в шахте.

Радикальное разрешение этого обстоятельства дает конструкция шахтной печи с наклонной решеткой (9). Ширина просветов в решетке здесь становится меньше минимального размера гранул. Располагаясь в печи под углом чуть круче угла естественного откоса слоя гранул (примерно 30-40 °), она обеспечивает возможность движения материалов под действием силы тяжести. Газ подводится под решетку и, таким образом, в этом случае вновь реализуется принцип перекрестного тока.

Устранение недостатков, связанных с воплощением этого принципа (ограничение толщины слоя), предусматривается в шахтной печи с каскадом наклонных решеток (10). В целом по высоте аппарата осуществляется противоток газа и материала с сохранением перекрестного тока на каждой решетке. Совмещение этих принципов рационально, так как проявляется возможность циркулировать и корректировать газовый поток. Кроме того, в подрешеточные пространства можно непосредственно вводить горелки, устраняя топочные устройства. Пользуясь дефлегматорами (направляющими пластинами), в такой печи можно реализовать и прямоток. Очень важным преимуществом подобной конструкции является возможность регулирования высоты слоя с помощью поворотных перегородок над решетками, которые одновременно предотвращают «проскок» гранул по верхней части слоя непосредственно в конец решетки [22]. Не менее важно то, что при пересыпании с решетки на решетку верх и низ скользящего по ним слоя меняются местами, «перелопачиваются», чем обеспечивается дополнительная равномерность обжига. Наконец, для малопрочных материалов как при загрузке в пустую шахту, так и при самодвижении слоя по решеткам реализуются условия «мягкого» спуска, предотвращающего разрушение гранул от динамических и статических нагрузок. Недостаток такой печи – относительная сложность конструкции, но он компенсируется свободой компоновки шахты по горизонтальному сечению с ориентацией на квадрат или прямоугольник и по высоте – неограниченным числом решеток в каскаде.

Немаловажным эксплуатационным преимуществом является возможность непосредственного наблюдения за слоем через боковые окна в подрешеточных пространствах, а также устранения аварийных состояний слоя (оплавления) с помощью «шуровки». Благодаря возможности задавать сколь угодно малую высоту слоя и свободно регулировать теплообмен печи с наклонными решетками целесообразно использовать для сильно экзо- и эндотермических процессов. Не случайно именно такие конструкции применяют для сжигания кускового топлива.

Каскадный принцип движения слоя предусмотрен и в конструкции шахтной печи с системой конических воронок (11) с подводом и отводом газа в каждой воронке. Однако из-за малых размеров воронок производительность такой печи весьма ограничена и составляет всего несколько тонн в сутки. Известна также шахтная печь (12), представляющая систему расширяющихся цилиндров. Этим данная конструкция максимально приближается к исходному и наиболее известному прототипу (1).

Имеется и такой вариант шахтной печи (13), в котором равноценно сочетаются все три «чистые» ее разновидности. В цилиндрическом реакторе этой печи имеются гирлянды воронок, которые можно рассматривать как своеобразные внутренние жалюзи. Свободные от материала полости, как и в печах с наклонными решетками, занимают значительную часть реактора. Оригинальность данной конструкции состоит в том, что газы большей частью не фильтруются через слой, а обтекают его по поверхности естественного откоса на воронках. Это позволяет перерабатывать даже пылевидную руду.

Была предложена конструкция шахтной печи, которая совмещает в себе принципы работы шахтной печи и агломерационной машины, т.е. по-другому именуется агло-шахтной печью.

Для проведения обжига нами выбрана шахтная печь с каскадом наклонных решеток.

Преимущества обжигово-гидрометаллургической переработки бедных по меди и сере концентратов перед плавкой их в руднотермической печи. Бедные по меди и сере концентраты содержат до 90 % пустой породы (кварц и кварциты). Для отделения этой породы от медных минералов добавляется известняк, чтобы образовался легкоплавкий шлак при температуре 1300 °С. В результате 95 % расхода электроэнергии приходится на нагрев и плавку пустой породы и известняка, что делает пирометаллургическую переработку таких концентратов совершенно нерентабельной.

Для гидрометаллургической переработки бедных концентратов достаточно проводить предварительный обжиг их при температуре 550 °С, причем большая часть тепловой энергии получается за счет химических реакций, а наиболее экономное расходование теплоносителя реализуется в шахтных обжиговых печах даже при самом малом содержании серы.

Устройство обжиговой шахтной печи для непрерывной сушки, обжига и охлаждения гранулированных материалов:

Разделение процессов сушки, обжига и охлаждения в шахтных печах со сплошным слоем по высоте шахты представляет определенные трудности, которые резко усугубляются в аппаратах большой единичной мощности, свыше 1000 т в сутки. В связи с этим разработана система конструкций шахтных обжиговых печей, охватывающая все основные разновидности взаимодействия газовых потоков с перерабатываемым материалом (Букетов Е.А., Малышев В.П.) [23]. Наиболее удобно разделение упомянутых процессов проводить в шахтных печах с расположенным друг под другом

каскадом наклонных решеток под углом, на $1-2^{\circ}$ превышающим угол естественного откоса перерабатываемого материала для обеспечения самодвижения по ним слоя определенной высоты под действием силы тяжести. В этом случае каких-либо ограничений по производительности печи нет, ввиду равномерности воздействия фильтруемого через слой газового потока по всей площади решетки, а сам каскад решеток создает возможность разделения шахты по высоте на секции, в которых можно проводить относительно независимые процессы.

Здесь шахтная печь состоит из сушильной, обжиговой и охлаждающей секции (заявка на патент РК №2013/1269.1 от 26.09.2013 г). Обжиговая секция представлена двумя модулями для иллюстрации важнейшего принципа разделения технологических функций этих секций, ввиду сплошности материального потока. Общая высота слоя на решетках в секциях сушки, обжига и охлаждения должна быть прямо пропорциональной необходимой продолжительности сушки, обжига и охлаждения [24]. Этот принцип может реализоваться двумя способами – либо различной высотой слоя на единственной решетке в каждой секции, либо различным числом решеток в каждой секции при равной высоте слоя на каждой решетке.

Отличительным признаком секционного деления шахты является возможность комбинирования газовых потоков с помощью обводного газохода, соединяющего обжиговую и сушильную секции для максимального использования тепловой энергии газового потока и перерабатываемого материала.

1.3 Современное состояние гидрометаллургических способов извлечения меди

Гидрометаллургические способы получения меди в принципе пригодны для переработки любых видов рудного сырья. Однако их обычно используют для извлечения меди из окисленных руд или предварительно обожженных оксидных руд. Доля гидрометаллургических процессов в общем производстве меди за рубежом постоянно возрастает и составляет сейчас 12-15 %. В СНГ эти способы пока почти не применяют; лишь небольшое количество меди извлекается выщелачиванием вскрышных пород в отвалах (кучах) из забалансовых руд [25].

Ограниченное применение гидрометаллургических способов в медной промышленности является следствием, в основном, малых запасов окисленных руд и сложности попутного извлечения золота и серебра. Поэтой причине гидрометаллургию используют, главным образом, для переработки бедных руд с некондиционным содержанием благородных металлов [26]. Пустая порода таких руд не вступает в химическое взаимодействие с растворителем. Для практической выгодности гидрометаллургии необходимо также, чтобы медь находилась в форме легкорастворимого соединения или

переводилась в растворимую форму без значительных затрат.

Для выщелачивания медных руд и концентратов применяют несколько методов: выщелачивание в кучах; подземное выщелачивание; выщелачивание путем просачивания раствора через слой рудного материала (перколяция); выщелачивание в чанах с механическим перемешиванием (агитация); автоклавное выщелачивание (под давлением) [27].

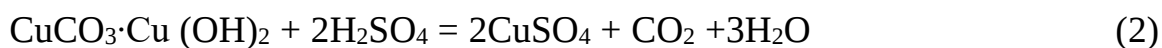
В Казахстане в металлургии меди нашли применение только первые два метода. Имеется много растворителей, извлекающих медь из окисленной руды. Из них наибольшим применением нашла серная кислота. В зависимости от состава исходной руды в ней могут содержаться следующие растворимые в слабом растворе серной кислоты минералы:

- малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$;
- азурит $2(\text{CuCO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$;
- хризокolla $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- куприт (закись меди) Cu_2O ;
- тенорит (окись меди) CuO ;
- брошантит $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

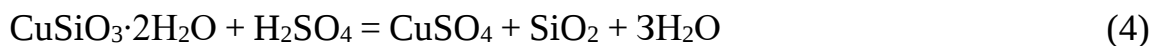
Кроме того, в руде могут содержаться оксидные минералы, непосредственно в сернокислом растворе слабо или совсем не растворимые. Главнейшие из них, встречающиеся в окисленной руде: халькозин Cu_2S ; ковеллин CuS ; борнит Cu_5FeS_4 ; халькопирит CuFeS_2 ; самородная медь (Cu).

Другие минералы меди, например, фосфаты, встречаются реже и потому здесь не перечисляются. При большом содержании в окисленной руде оксидных минералов (20-25 %) она называется смешанной.

Водный раствор серной кислоты (1-5 %) реагирует с медными минералами на холоде по реакциям:



В обоих случаях медь переходит в раствор в виде сульфата с выделением углекислого газа. Хризокolla и тенорит растворяются по реакциям:



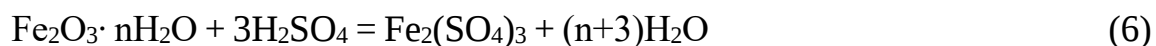
По всем этим реакциям медь переходит в раствор, который тем или иным способом отделяется от пустой породы.

Чаще всего такому выщелачиванию водными растворами серной кислоты подвергают бедные по содержанию меди (1-2 %) окисленные руды из верхней зоны месторождений.

Иногда для упрощения схемы переработки руды все сорта руды

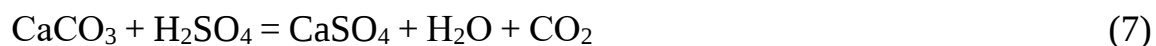
направляют на обогащение. В этом случае окисленные руды следует обрабатывать на отдельной секции обогатительной фабрики по специальному режиму (с добавкой сернистого натрия Na_2S) [28]. Полученные окисленные концентраты обычно идут в плавку на штейн в смеси с оксидными или с пиритом. Такой способ переработки связан с потерей 10-15 % меди, так как извлечение меди флотацией из окисленных руд часто бывает ниже, чем при обработке растворами серной кислоты.

Если окисленная руда выщелачивается водным раствором серной кислоты, могут протекать реакции с другими минералами руды. Эти реакции вызывают лишний расход серной кислоты и приводят к загрязнению раствора нежелательными примесями. К ним относится реакция:



В руде могут содержаться и другие частично растворимые в сернокислом растворе железосодержащие минералы. Хотя ионы железа Fe^{3+} в растворе (особенно при подогреве последнего) способствуют более полному извлечению меди, они осложняют выделение меди из раствора электролизом [29]. Из-за большого содержания железа в некоторых окисленных рудах, например в «железных шляпах» колчеданных месторождений, выщелачивание их обходится слишком дорого.

Заметно увеличивают расход серной кислоты карбонаты кальция, магния, железа, свинца, например:



Образовавшийся CaSO_4 мало растворим в воде и в смеси с водой образует быстро «схватывающиеся» затвердевающие смеси, что осложняет обработку пульпы.

Поэтому руды, содержащие много известняка, не пригодны для выщелачивания сернокислыми растворами.

Растворы серной кислоты, не содержащие окислителей, не растворяют самородной меди и оксидных минералов, и только частично растворяют куприт. Концентрация серной кислоты выбирается в зависимости от состава пустой породы в пределах 10-15 г/дм³.

В известных процессах операция выщелачивания выполняет различные функции, что зависит и от состава исходного сырья (руды, концентратов, пылей, шламов, кеков) и от поставленных технологических задач. В перечень этих функций входят:

- одновременное извлечение в раствор серной кислоты всех растворимых в данных условиях компонентов с концентрацией в нерастворимом остатке преимущественно сульфата свинца;
- в раствор гидроксида натрия перевод тяжелых цветных металлов - свинца, цинка, меди, кадмия с получением нерастворимого остатка -

висмутового концентрата. Выщелачивание серебра и меди из пылей раствором тиосульфата натрия;

– перевод в раствор примесей, подготовка материала к последующим операциям путем выщелачивания тех или иных составляющих, присутствие которых нежелательно. Например, удаление сульфатов растворами карбоната (или гидроксида) натрия перед восстановительной плавкой, перед выщелачиванием свинца азотной кислотой, перед выщелачиванием компонентов гидроксидом натрия. К подготовительным процессам относится и растворение органических веществ, имеющих в материале [30].

В зависимости от особенностей решаемой задачи в способах выщелачивания используют воду и водные растворы кислот, солей металлов, щелочей, а также различные органические растворители. В пульпу выщелачивания дополнительно вводят и другие материалы - окислители, комплексообразователи, поверхностно-активные вещества. В качестве окислителя применяют пероксид водорода, азотную кислоту, оксид марганца (пирролюзит), перманганаты щелочных металлов, кислород, озон.

Практика кучного выщелачивания. В промышленной практике наиболее распространено кучное выщелачивание при переработке медных и урановых руд. В последние годы применяется также для переработки полиметаллических, в частности свинцово-цинковых руд. Широкое применение в промышленной практике кучное выщелачивание меди и урана из руд и отвалов получило в США (16 рудников), странах африканского континента, Австралии, Испании и др. Имеются сведения о применении этого метода на Коунрадском руднике Балхашского ГМК для забалансовых смешанных руд и Николаевском месторождении (Казахстан) для переработки отвалов забалансовых медноколчеданных руд, содержащих 0,1-0,3 % Cu. Добавление H_2SO_4 при выщелачивании здесь сведено к минимуму из-за ее образования при естественном окислении пирита. На этом руднике (Николаевском месторождении) под орошением находится два отвала объемом до 2,7 млн. т руды.

Для решения задачи выщелачивания флексурных зон, меди в которых > 6 % от запасов Бозшакольского месторождения проведены исследования совместного выщелачивания окисленных и оксидных руд. Нижняя часть перколятора загружена оксидной рудой, верхняя – окисленной. Достоинством такого способа является выщелачивание без добавок окислителя Fe^{3+} . При перколяции орошающих растворов через верхний слой окисленной руды происходит растворение лимонита, генерирующего ионы трехвалентного железа. Оксиды меди, содержащиеся в нижнем слое руды, окисляются свежесформованным реагентом Fe^{3+} . Из окислений руды промышленной крупности -400 мм интенсивность выщелачивания за сезон составляет не менее 8 %, а из смешанной – 3 %. Выщелачивание оксидных руд достаточно активно наблюдается только из дробленых до -30 мм. Крупнокусковые оксидные руды следует отнести к неблагоприятным для геотехнологии так как руды Бозшакольского месторождения в процессе выщелачивания слабо

декрипитируют и имеют низкую пористость. Следовательно, доступ выщелачивающих растворов к минералам, находящимся внутри кусков руды затруднен.

Подземное выщелачивание. Подземное выщелачивание используют для извлечения Cu, Mo, U и др. металлов из «потерянного» сырья, когда минералы, содержащие извлекаемые металлы, находятся в линзах - рудных телах размером > 200 м, разделенных большими промежутками пустой породы, и когда либо мощность пластов невелика, либо содержание металла в них мало (< 0,3 % Cu). В этом случае подземное выщелачивание технологически аналогично кучному, используемому для доизвлечения металлов из бедного сырья. В качестве реагентов для подземного выщелачивания используют растворители, избирательно растворяющие нужный минерал и не реагирующие с вмещающей породой, при этом растворитель и получаемый продукционный раствор не должны коагмулировать (закупоривать) поры и капилляры в выщелачиваемой руде [31,32].

При реализации процесса подземного выщелачивания учитывают механическое состояние породы и руды. Необходимым условием качественного выщелачивания является достаточная раздробленность руды. При этом учитываются процессы саморазрушения породы или искусственная трещиноватость.

В работе способ подземного выщелачивания проводят в зонах обрушения и в окружающих их трещиноватых зонах затопленных рудников оксидных медьсодержащих полиметаллических руд, в присутствии серной кислоты, водорастворимых соединений меди и железа. Выделение металлов из продуктивного раствора проводят известными методами, кондиционирование маточного раствора путем добавления серной кислоты и его направление (рецикл) на выщелачивание [33,34,35].

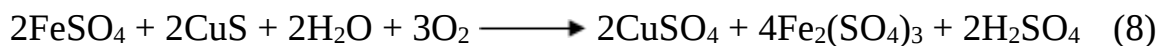
Особенности бактериального выщелачивания. При бактериальном выщелачивании оксидсодержащих минералов используют тионовые хемоавтотрофные бактерии; единственные источники энергии для их жизнедеятельности - процессы окисления неорганических субстратов - закисного железа, оксидной и элементной серы, а также оксидных минералов. Этим методом можно обеспечить избирательное извлечение химических элементов из многокомпонентных соединений посредством их растворения микроорганизмами путем окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в водной среде. Благодаря бактериальному выщелачиванию появляется возможность извлекать из руд, отходов производства и т.д. ценные компоненты (медь, уран и др.) или вредные примеси (например, мышьяк в рудах чёрных и цветных металлов), как это было установлено в исследованиях.

Бактериальным выщелачиванием можно пользоваться при всех способах выщелачивания, не связанных с повышенными давлениями и температурой. Наиболее широко для бактериального выщелачивания применяют тионовые бактерии : *Thiobacillus ferrooxidans*, способные окислять

оксидные минералы и закисное железо до окисного (так называемые «железобактерии»), и *Th. thiooxidans* (так называемые «серобактерии»). Эта энергия расходуется на усвоение углекислоты, выделяемой из атмосферы или из руды. Получаемый углерод идёт на построение клеточной ткани бактерий. *Th. ferrooxidans* окисляют оксидные минералы до сульфатов прямым и косвенным путём (когда микроорганизмы окисляют сернокислое закисное железо до окисного, являющегося сильным окислителем и растворителем оксидов) [36].

Важнейший фактор бактериального выщелачивания - быстрая регенерация сернокислого окисного железа тионовыми бактериями (*Th. ferrooxidans*), что в некоторых случаях ускоряет процессы окисления и выщелачивания [37]. Оптимальная температура для развития тионовых бактерий 25-35 °С, а pH от 2 до 4. Тионовые бактерии ускоряют растворение халькопирита в 12 раз, арсенопирита и сфалерита в 7 раз, ковеллина и борнита в 18 раз по сравнению с обычными химическими методами [38].

В значительных промышленных масштабах бактериальное выщелачивание применяется для кучного извлечения полезных ископаемых (меди и урана) из руд на месте их залегания. Например, экономически целесообразно извлекать медь из забалансовых оксидных руд. Это осуществляется водными растворами $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и тионовых бактерий *Th. ferrooxidans*. Бактерии и сульфат окиси железа окисляют оксиды меди по схеме:



Анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

- рассмотренные варианты процессов для возможной переработки бедных медных оксидных концентратов содержат в различных сочетаниях все известные в металлургии операции;

- рекомендуемая для исследований технологическая схема переработки бедных по содержанию меди и молибдена промпродуктов включает операции гранулирования, обжига, выщелачивания меди и молибдена из огарка с последующим получением товарной продукции;

- для ведения обжига, по нашему мнению, наиболее предпочтительна печь шахтного типа, к числу достоинств - к которой относятся простота конструкции, отсутствие вращающихся деталей, низкий пылевынос, компактность и рациональное использование тепла химических реакций, а также эффективный теплообмен между газом и обрабатываемым материалом.

Задачи диссертационной работы:

- исследование по упрочнению окатышей, направляемых на обжиг;
- получение математических моделей, описывающих закономерности разрушения и сохранности гранул в ходе их транспортировки и термической обработки;

- оптимизация режима обжига медных оксидных материалов в политермических условиях частично автогенного режима окисления;
- исследовать термическую устойчивость основных фаз и соединений;
- получение продукта обжига, пригодного для дальнейшей гидрометаллургической переработки;
- оптимизировать процесс сернокислотного растворения обожженного чернового концентрата забалансовой руды;
- на основании результатов исследований сформировать предложение по увеличению производства меди и молибдена в Центральном Казахстане за счет вовлечения в переработку неиспользуемого медно-молибденового забалансового сырья.

2 Экспериментальная часть

2.1 Минералогический и фазовый анализ забалансовой медной руды Бозшакольского ГОК

Объект исследования: забалансовая медная оксидная Бозшакольского ГОК типа медистых колчеданов с содержанием меди 0,34 %, отличается от балансовых пониженным содержанием основных и попутных компонентов.

Плотность руды – 2,62 тн/м³. Крепость руды – 16-18 единиц по шкале Протоdjяконова.

Минералогия и вещественный состав руды, которая планируется на вовлечение в сферу производства:

– рудные минералы меди – халькозин, борнит и халькопирит, в соотношении (%) 50:40:10;

– породный состав (%): кварц - 31,5; полевые шпаты - 45; карбонаты - 6,9; глинистое вещество - 3,3; хлорит - 3,8; серицит - 3,2; слюда - 3,3; гематит - 0,9; пирит - 0,04; прочие - 1,8.

Проведена подготовка данной пробы к технологическим исследованиям (усреднение, анализ состава по классам и полный анализ средней пробы) при участии автора диссертации.

Таблица 1 – Химический состав забалансовой медной руды

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, г/т
Cu _{общ}	0,34	CaO	4,1	Ag	7,4
Fe _{общ}	3,29	MgO	0,26	Re	0,26
Fe ₂ O ₃	3,36	Na ₂ O	3,0	Se	7,6
SiO ₂	68,1	K ₂ O	1,55	Te	<0,2
Al ₂ O ₃	11,22	So _{общ}	0,26	La	10,6
Zn _{общ}	0,058	TiO ₂	0,48	Ce	48,1

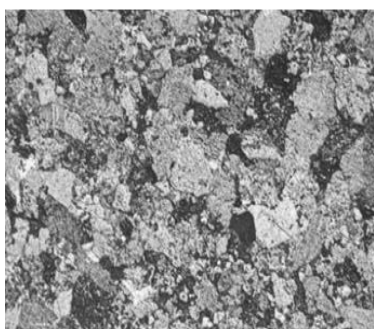
Насыпная масса руды составила 1,48 г/см³. По химическому составу забалансовая руда является высококремнистой. Фазовый анализ руды представлен в таблице 2. При определении содержания элементов в образцах использовался метод рентгено - флюоресцентного анализа с изотопным возбуждением (Cd-109 и Am-241). При петрографическом исследовании проб были использованы макроскопические и микроскопические методы анализа. Шлифы изучались с помощью микроскопа Neophot – 21 в отраженном свете. Цвет руды серый, текстура массивная (плотная), структуратонкозернистая, псаммитовая. Размеры обломочных зерен 0,1 – 0,2 мм. Обломки зерен песчаника по форме угловатые, реже угловато-окатанные (рисунок 2).

Таблица 2 – Фазовый состав руды по медным соединениям

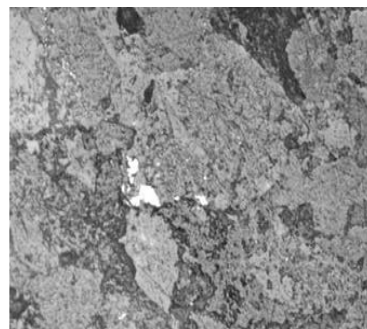
Формы нахождения меди	Содержание Cu, %	
	абс.	отн.
Первичные оксиды меди	0,05	14,71
Вторичные оксиды меди	0,26	76,47
Кислородосодержащие соединения	0,03	8,82
Сумма	0,34	100,00

Цемент по составу глинисто-гидрослюдисто-карбонатный по типу заполнения межзерновых пространств, а также отмечаются участки с цементом соприкосновения (контактовый).

Песчаник, представляющий собой цемент рудного материала, сложенный обломками нерудных (породообразующих) образований: зернами калиевых полевых шпатов, реликтами обломков эффузивных пород (вулканического происхождения), зернами кварца, пластинчатыми образованиями слюд различного состава (рисунок 2).



а



б

а – Микроструктура медистого песчаника, шлиф, х50;
б – цемент рудной массы, х100

Рисунок 2 – Микроструктуры компонентов

Рудный материал неравномерно распределен по площади шлифа, и, как правило, рудные минералы развиты по трещинкам и порам (рисунок 3).

Рудные минералы представлены ксеноморфными зернами оксидов: борнитом (Cu_5FeS_4), халькозином (Cu_2S), халькопиритом (CuFeS_2) и единичными мелкими зернами пирита (FeS_2), из окислов отмечен вторичный гематит, как продукт окисления пирита.

В шлифе нечетко наблюдаются процессы замещения борнита халькозином. Продукт замещения представлен в виде мермикитовых образований (рисунок 4). Зерна халькопирита редки, как правило, замещены халькозином.

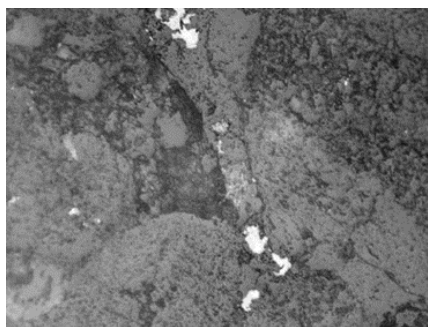
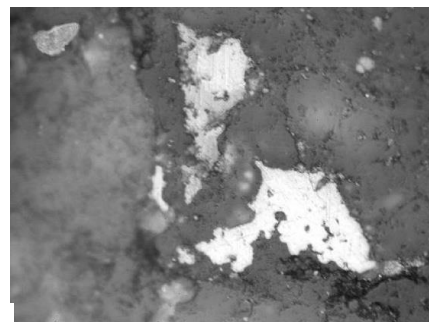


Рисунок 3 – Характер размещения рудных минералов, х200



а

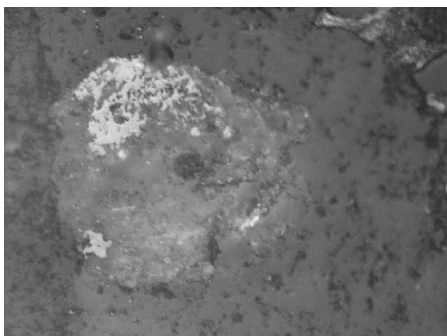


б

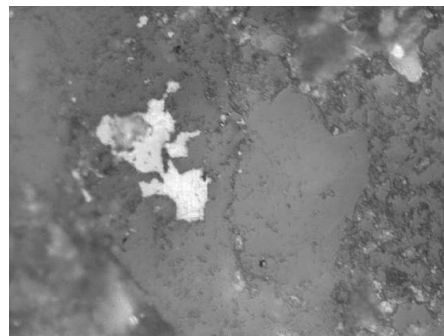
а – светло-серое – включения борнита в белом зерне халькозина,
б – светло-серое – борнит, белое – халькозин

Рисунок 4 – Мермикитовые образования борнитов в халькозине, х500

Кроме того, наблюдаются процессы обратного обогащения, на контакте халькозина с халькопиритом возникают в единичных случаях реакционные каемки борнита (рисунок 5 а). Борнит, окисляясь, покрывается тонкой пленкой ковеллина ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}_2$).



а



б

а – Образования борнита за счет халькопирита, х500;
б – Мелкие разрозненные зерна пирита в цементирующей массе, х500

Рисунок 5 – Мермикитовые образования борнита и пирита в халькозине, х500

Мелкие зерна пирита неравномерно размещены в цементе, в результате окислительно-восстановительных процессов единичные зерна пирита замещаются гематитом (Fe_2O_3) (рисунок 5 б). Зерна рудных минералов разнотельны, имеют резорбированные края.

Руда по составу вполне подходит для флотационного обогащения. Глубина залегания 80-200 м. Ранее выполненные проектные решения по отработке этих запасов единым карьером показали, что из-за большого объема вскрышных работ открытый способ разработки является малоэффективным, и прибыль обеспечивается только при условии использования вскрышных пород в качестве строительных материалов. Однако отсутствие крупной промышленной базы в районе месторождения, а также отдельных развитых промышленных структур является сдерживающим фактором реализации данного проекта.

Выходом из создавшегося положения будет вовлечение в сферу производства той части вскрышной породы, где содержание меди не является промышленным для существующих технологий, но может оказаться таковым при разработке специальных способов извлечения меди и сопутствующих элементов. С этой целью проведены настоящие исследования.

2.2 Получение и характеристика черного медного концентрата

Результаты переработки руды методом флотации по получению черновых концентратов показаны в таблицах 3-5 и результаты фазового анализа черного концентрата на содержание форм меди в таблицах 6-8.

Таблица 3 – Содержание основных компонентов в концентрате, %

Cu	S	Fe	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Ag, г/т
4,3	3,49	3,18	3,05	1,52	1,20	62,04	10,46	83,2

Таблица 4 – Содержание основных компонентов в концентрате, %

Cu	S	Fe	Ca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Zn	Ag г/т	Ti	Mg	K
3,91	3,05	4,67	3,55	41,05	2,28	0,357	83,2	0,301	0,786	1,48

Таблица 5 – Содержание основных компонентов в концентрате

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
Cu	4,73	SiO ₂	60,68
Ag, г/т	87,2	Zn	0,75
Fe	5,46	K ₂ O	1,20
Mg	1,16	Al ₂ O ₃	8,64
S	2,97	Ti	0,4
Na ₂ O	1,63	Pb	0,548

Таблица 6 – Результаты фазового анализа чернового концентрата на содержание форм меди

Формы меди, %	абс.	отн.
Сульфатная	<0,2(<0,01)	-
Карбонатная	<0,2(0,09)	2,3
Оксидов, силикатов	<0,2	-
Вторичных оксидов*	3,16	81,0
Халькопирита	0,65	16,7
Итого	3,90	100,0
Примечание: * - формы ковеллина, халькозина, борнит		

Таблица 7 – Фазовый состав чернового медного концентрата, %

Найдено в % по меди	абс.	отн.
Сульфата	<0,2(<0,01)	
Карбонатов	<0,2(0,09)	2,3
Оксидов, силикатов	<0,2	
Вторичных оксидов (ковеллин, халькозин, борнит)	4,1	86,68
Халькопирит	0,63	13,32
Суммарно	4,73	100,0

Таблица 8 – Минеральный состав оксидного концентрата, %

CuFeS ₂ (халькопирит)	Cu ₅ FeS ₄ (борнит)	Cu ₂ S (халькозин)
1,87	1,58	2,70

При петрографическом описании медного концентрата определение состава и размерности составляющих фаз описаны с помощью микроскопа «Neophot-21».

Количество рудных составляющих определено линейным методом. Линейный метод сводится к измерению и суммированию длин отрезков прямой линии, проходящей через данную структурную составляющую, т.е. фазу на определенной длине секущей прямой.

Приборная часть и методики определения состава продуктов исследования. Атомно-эмиссионный метод. Включает атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) Agilent 700-ES.

Атомно-абсорбционный метод. Включает атомно-абсорбционный спектрометр Savant АА, спектрометр с плазменным и электротермическим атомизатором и дейтериевой коррекцией фона для быстрых и точных измерений в режимах поглощения и эмиссии.

Спектрофотометрический метод. Колориметр фотоэлектрический КФК- 3-01, предназначен для выполнения химических анализов растворов, взвесей, эмульсий и коллоидных растворов.

Основные элементы, содержащиеся в продуктах переработки, были исследованы на описанных приборах согласно ГОСТам.

Спектрометрический метод. Рентгено-флуоресцентный спектрометр NITON XL. Экспресс - анализатор руд, горных пород, металлов и сплавов цветной и черной металлургии. Одновременное определение 29 химических элементов.

Рентгенофазовый метод. Рентгенофазовый анализатор ДРОН-3. Определение минерального состава, исследование процессов структурообразования и разложения минералов.

2.3 Исследование процессов обжига черновых медных концентратов забалансовой руды

Результаты политермических исследований позволили определить оптимальные интервалы воздействия технологических факторов и в этих интервалах провести изотермические многофакторные эксперименты по обжигу тех же материалов.

Показатели сульфатизирующего обжига медных и медно-молибденовых окатышей, полученных из черновых оксидных концентратов с использованием технической воды, представлены в виде зависимостей от температуры обжига, продолжительности, содержания меди в концентрате, скорости подачи воздуха, вдуваемого в зону реагирования на извлечение меди в раствор. Обобщающие зависимости позволили построить многофакторные матрицы с выделением в них оптимальных зон по степени извлечения в раствор ценных компонентов.

С целью извлечения серебра этим же методом исследован хлорирующий обжиг гранул черного медного концентрата, полученного из забалансовой руды.

2.3.1 Исследование процесса сульфатизирующего обжига черного медного концентрата забалансовой руды

Наибольшее значение для гидрометаллургии меди имеют сульфатизирующий и хлорирующий виды обжига. Поэтому рассмотрим только основные положения термохимического и теплотехнического обоснования сульфатизирующего обжига медных оксидных концентратов, имеющее значение для эффективного использования тепла химических реакций.

В состав медных руд и концентратов, поступающих на

сульфатизирующий обжиг, входят следующие оксиды: халькопирит, борнит, халькозин, пирит, а также карбонаты кальция и магния, кремнезем, глинозем.

Концентрат содержит 4,73 % меди, 4,3 % железа и 2,99 % серы, пустая порода представлена силикатными минералами и кварцем. Расчет ведется на 1 кг концентрата, где медь связана с серой в виде различных минералов, основным из которых является халькозин Cu_2S . Железо находится в составе халькопирита CuFeS_2 .

Образование устойчивых сульфатов происходит при окислительном обжиге оксидов меди и железа до температур не выше 550-650 °С. В первом приближении расчет тепла химических реакций можно вести по оксидам меди в пересчете на содержание всей меди в виде халькозина Cu_2O , а по сульфидам железа – в пересчете на содержание всего железа в виде пирита FeS_2 .

Реакции сульфатизации халькозина:



Реакция сульфатизации пирита



При этом диоксид серы по реакции (10) будет расходоваться на реакцию (9). Справочные данные по стандартной теплоте образования веществ в реакциях (9) и (10) (кДж/моль): Cu_2S : -79,5; SO_2 : -296,8; CuSO_4 : -771,4; FeS_2 : -178,2; FeSO_4 : -928,4. Для реакции (15) тепловой эффект равен -1166,5 кДж/моль Cu_2S .

В моле Cu_2S содержится два грамм-атома меди, поэтому в пересчете на грамм-атом меди тепловой эффект составит $-1166,5/2 = -583,25$ кДж/г-атом, или с учетом атомной массы меди 63,6 г тепловой эффект будет равен $-583,25/63,6 = -9,171$ кДж/г Cu , или -9171 кДж/кг Cu . В концентрате содержится 4,73%, значит, на 1 кг концентрата выделится тепла за счет сульфатизации меди -433,8 кДж/кг концентрата.

По реакции (10) тепловой эффект составит -1046,8 кДж/моль FeS_2 .

С учетом атомной массы железа 55,9 г удельная величина теплового эффекта реакции (10) будет равна -18,726 кДж/г Fe , или -18726 кДж/кг Fe .

По содержанию железа в концентрате 4,3 % находим тепловой эффект данной реакции в пересчете на 1 кг концентрата -805,2 кДж/кг концентрата.

Суммарное выделение тепла за счет реакций сульфатизации (9) и (10) составило -1239 кДж/кг концентрата.

Ввиду слабой зависимости энтальпии от температуры полученная

величина теплового эффекта принимается постоянной для рабочего диапазона температур 350-650 °С.

Для оценки расхода тепла при нагревании материалов до этого диапазона температур принимаются следующие приближения.

Ввиду подавляющего присутствия в черновом концентрате пустой породы, представленной кварцитами (90 %), теплоемкость концентрата принимается по теплоемкости кварца SiO_2 .

В пересчете на 1 кг концентрата дополнительная теплоемкость за счет воды составит 292,6 Дж/кг концентрата.

Таким образом, при нагревании до 100 °С суммарная теплоемкость в расчете на 1 кг концентрата составит $C_p = 1034,6 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$.

Выше 100 °С нагрев проводится в отсутствии воды на сухом материале с теплоемкостью самого концентрата 742 Дж/(кг·К).

При этом добавляется теплота испарения воды 40657 Дж/моль или 2259000 Дж/кг воды. При пересчете на содержание воды 7 % затраты на испарение воды, отнесенные к 1 кг концентрата, составят 158130 Дж/кг.

Расчет тепла на нагревание влажного концентрата проводится по формуле:

$$Q = C_p (t-20), \text{ Дж/кг концентрата}, \quad (14)$$

где t – температура материала, °С;

20 – средняя температура исходного материала, °С.

Нагревание до 100 °С воды в составе концентрата потребует расход тепла

$$Q_{\text{воды}} = 292,6 (100 - 20) = 23408 \text{ Дж/кг концентрата}. \quad (15)$$

К этому добавляются затраты на испарение воды 158130 Дж/кг концентрата. Итого на нагрев и испарение воды потребуется 181538 Дж/кг концентрата.

Эта сумма прибавляется к расчету тепла на нагрев сухого концентрата с его теплоемкостью 742 Дж/кг при каждой температуре выше 100 °С по формуле

$$Q_{\text{конц}} = 742(t_{\text{конц}} - 20) + 181538, \text{ Дж/кг концентрата}. \quad (16)$$

С учетом теплового эффекта реакций (16) и (17) в количестве - 1239000 Дж/кг концентрата суммарный расход тепла может быть рассчитан по формуле:

$$Q_{\Sigma} = 742(t_{\text{конц}} - 20) + 181538 - 1239000 = 742(t_{\text{конц}} - 100) - 1057462, \text{ Дж/кг концентрата}. \quad (17)$$

Расчеты по этой формуле приведены в таблице 9 с пересчетом расхода тепла на кДж/кг и кВт·ч/кг по эквиваленту $1 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 3600 \text{ Дж}$.

Таблица 9 – Зависимость расхода тепла (+) и его избытка (-) на процесс сульфатизирующего обжига чернового концентрата от температуры

$t_{\text{конц}}, ^\circ\text{C}$	350	400	450	500	550	600	650
$Q_{\text{конц}}, \text{кДж/кг}$	-813	-776	-738	-701	-664	-627	-590
$Q_{\text{конц}}, \text{кВт} \cdot \text{ч/кг}$	-0,226	-0,215	-0,205	-0,195	-0,185	-0,74	-0,164

Полученные результаты свидетельствуют о достаточности тепла химических реакций для нагрева влажного концентрата до любых температур в рабочем диапазоне сульфатизирующего обжига, хотя и с заметным понижением избытка выделяющегося тепла при высоких температурах.

Это позволяет рассчитать необходимую температуру подогрева воздуха, необходимого для осуществления реакций (15) и (16).

Теплоемкость воздуха, по данным Диомидовского Д.А., в диапазоне от 0 до $700 ^\circ\text{C}$ изменяется незначительно, и в среднем составляет $1,336 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{K}) = 1336 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{K})$.

Стехиометрический расход кислорода воздуха по реакции (20) составляет $3/2$ моль $\text{O}_2/\text{г-атом Cu}$, или по молекулярной массе $0,755 \text{ г O}_2/\text{г Cu} = 0,755 \text{ кг O}_2/\text{кг Cu}$.

С учетом содержания меди в 1 кг концентрата $0,0473 \text{ кг}$ масса кислорода на реакцию (9) равна $0,0357 \text{ кг O}_2/\text{кг концентрата}$.

По реакции (10) стехиометрический расход кислорода воздуха составляет 2 моля $\text{O}_2/1 \text{ г-атом Fe}$, или по молекулярной массе $1,145 \text{ г O}_2/\text{г Fe} = 1,145 \text{ кг O}_2/\text{кг Fe}$. Содержание железа в концентрате равно $0,043 \text{ кг}$, отсюда расход кислорода на его сульфатизацию составит $0,0492 \text{ кг O}_2/\text{кг концентрата}$.

Проведены исследования по обжигу окатышей, полученных из чернового медного оксидного концентрата с содержанием меди $3,91 \%$, гранулированного на технической воде. Средний размер гранул составил 8 мм . Обжиг проводили аналогично описанному выше в вертикально установленной трубчатой электропечи, имеющей реактор из кварцевой трубки диаметром 40 мм . Вначале печь нагревали до заданной автоматически поддерживаемой температуры.

Исследовали влияние температуры обжига (t , от 400 до $650 ^\circ\text{C}$), продолжительности (T , от 20 до 120 мин), расхода воздуха, вдуваемого в зону реагирования (V , от 0 до $0,0796 \text{ м/с}$) (таблица 10). Центральный эксперимент проведен при $550 ^\circ\text{C}$, 60 мин и $V=0,048 \text{ м/с}$. Точечные графики с аппроксимацией частных зависимостей извлечения меди в раствор из огарка представлены на рисунке 6.

По центральному (ц) для всех функций условию: $t = 550 ^\circ\text{C}$, $\tau = 60 \text{ мин}$, $d = 3 \text{ мм}$, $V=0,048 \text{ м/с}$ значение $\varepsilon_{\text{Cu,ц}} = 91,00 \%$, обобщенное уравнение для извлечения меди в раствор имеет вид:

$$\varepsilon_{Cu,p} = 1,21 \cdot 10^{-4} \left(93 - 2,56 \cdot 10^{-4} (t - 475)^2 \right) (89,12 \tau^{0,0058}) (91,74 - 32,035 \cdot V) \quad (18)$$

где $R=0,8453$

$t_R=10,68>2$

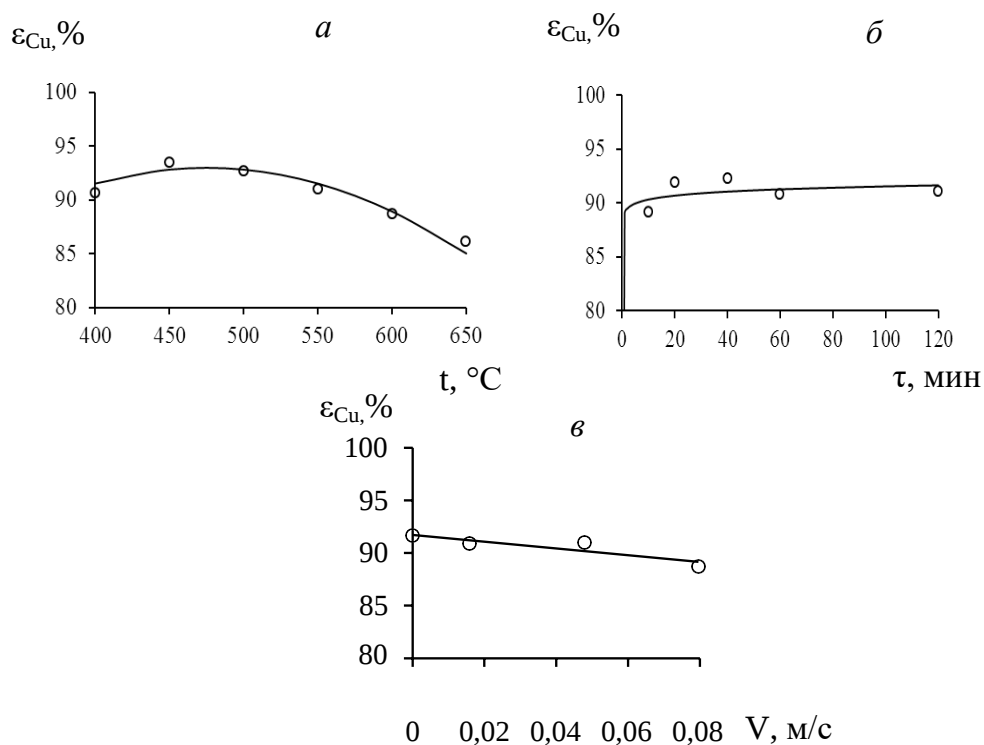
Экстремальный ход зависимости извлечения меди от температуры объясняется замедлением скорости сульфатообразования после 450 °С ввиду появления легкоплавких эвтектик, затрудняющих подвод кислорода к оксидам, и образованием ферритов меди. Причем эти процессы сдвигаются в область более низких температур вследствие более развитой общей поверхности реагирования, за счет которой все физико-химические превращения ускоряются, достигая степени сульфатизации меди порядка 90-92 %. Химический и фазовый анализ огарка представлен в таблице 11.

Экстремальный ход зависимости извлечения меди от температуры объясняется замедлением скорости сульфатообразования после 450 °С ввиду появления легкоплавких эвтектик, затрудняющих подвод кислорода к оксидам, и образованием ферритов меди. Причем эти процессы сдвигаются в область более низких температур вследствие более развитой общей поверхности реагирования, за счет которой все физико-химические превращения ускоряются, достигая степени сульфатизации меди порядка 90-92%. Химический и фазовый анализ огарка представлен в таблице 11.

Таблица 10 - Зависимость экспериментальных (ε_{Cu} , э) и рассчитанных по обобщенному уравнению (р) значений извлечения меди в раствор (ε_{Cu} , %) от температуры обжига, t , °С, продолжительности, мин, расхода вдуваемого воздуха, V , см³/с

Изучаемый фактор		β_{Cu} , в огарке, %	β_{Cu} , в кеке, %	ε_{Cu} , э, %	ε_{Cu} , р (14)	ε_{Cu} , р (15)
t , °С (τ – 60 мин., V – 0,048 м/с, d – 3 мм)	400	3,46	0,41	90,63	91,00	91,08
	450	3,70	0,30	93,51	92,29	92,37
	500	3,70	0,34	92,65	92,29	92,37
	550	3,46	0,39	91,02	91,00	91,08
	600	3,70	0,51	88,70	88,42	88,49
	650	3,67	0,62	86,15	84,54	84,61
τ , мин, (t – 550 °С, V – 0,048 м/с, d – 3 мм)	10	3,76	0,47	89,12	90,06	90,14
	20	3,74	0,38	91,66	90,42	90,50
	40	3,76	0,37	92,23	90,79	90,86
	60	3,46	0,39	91,02	91,00	91,08
	120	3,75	0,43	91,03	91,37	91,45
V , м/с (t – 550 °С, τ – 60 мин., d – 3 мм)	0	3,72	0,39	91,67	92,55	92,62
	0,016	3,76	0,43	90,90	92,03	92,11
	0,048	3,46	0,39	91,02	91,00	91,08
	0,0796	3,72	0,52	88,76	89,97	90,05

Выщелачивание огарка проводили при Ж:Т=4:1, температуре 80 °С и продолжительности опыта 120 минут в термостатированном реакторе с перемешиванием механической мешалкой в растворе с концентрацией 100 г/дм³ H₂SO₄. В этих единых условиях полнота перехода меди в раствор может характеризовать содержание растворимой меди в огарке.



Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (табл.11);
а – влияние температуры обжига, °С;
б – продолжительности, мин; в – расхода воздуха, м/с

Рисунок 6 – Зависимость извлечения меди в раствор из огарка от заданных факторов

Таблица 11 – Химический и фазовый состав обожженного чернового концентрата в условиях центрального эксперимента

Химический анализ		Фазовый анализ соединений меди								Итого		
		оксиды		сульфаты		перв.+вторич оксиды		ферриты		Растворимые		нерастворимые
Cu	Fe	S	абс.	%	абс.	%	абс.	%	абс.	%	%	%
3,89	3,43	6,53	0,98	26,1	2,69	68,00	0,10	2,70	0,12	3,2	95,1	4,9

О повышенной скорости процесса свидетельствует зависимость извлечения меди в раствор от продолжительности обжига с достижением насыщения этой зависимости уже к 20 минутам. Убывающая зависимость извлечения меди в раствор от расхода воздуха в данном случае объясняется большим его избытком против стехиометрически необходимого (0,008 м/с), вследствие чего гранулы не столько окисляются, сколько охлаждаются подаваемым потоком воздуха. При этом без принудительной подачи воздуха сульфатизация прошла за счет конвекции воздуха через верхнюю открытую часть в печи, что оказалось достаточным для практического завершения процесса. Получены частные уравнения, которые можно использовать для вывода математической модели процесса обжига (таблица 12).

Таблица 12 - Частные функции извлечения меди в раствор с определением коэффициента корреляции R и его значимости t_R

Функция извлечения меди в раствор, %	R	Условие $t_R > 2$	Значимость
$\varepsilon_{Cu} = 93 - 2,56 \cdot 10^{-4} (t - 475)^2$	0,9432	17,08 > 2	значима
$\varepsilon_{Cu} = 89,12\tau^{0,0058}$	0,6874	2,41 > 2	значима
$\varepsilon_{Cu} = -32,03V + 91,74$	0,789	3,1130 > 2	значима

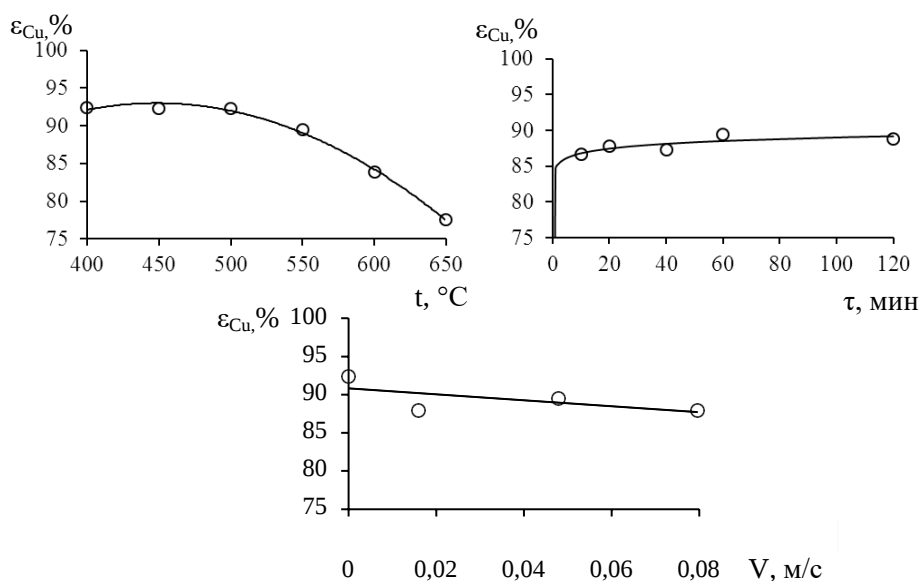


Рисунок 7 - Зависимость извлечения меди в раствор из огарка от заданных факторов

По аналогичной методике изучено поведение концентрата с большим содержанием меди $Cu=4,73$ % (табл. 12). Результаты и условия экспериментов представлены в таблице 13. Точечные графики и аппроксимация частных зависимостей извлечения меди в раствор из огарка представлены на рисунке 7 и в таблице 14.

Таблица 13 – Условия и результаты экспериментальных (ε_{Cu} , %) и расчетных по обобщенному уравнению (р) значений извлечения меди в раствор и серы в газ (ε_{Cu} , %) от температуры обжига, t , °C, продолжительности τ , мин, расхода вдуваемого воздуха, V , м/с

Изучаемый фактор		β_{Cu} , в огарке, %	β_{Cu} , в кеке, %	ε_{Cu} , э, %	ε_{Cu} , р (5.2)	ε_{Cu} , р (5.6)
t , °C (τ – 60 мин., V – 0,048 м/с, d – 3 мм)	400	4,95	0,49	92,42	92,88	94,01
	450	4,96	0,5	92,31	93,02	94,15
	500	4,94	0,5	92,26	91,08	92,19
	550	4,95	0,65	89,51	87,06	88,12
	600	4,9	1,0	83,86	80,96	81,94
	650	4,92	1,35	77,53	72,78	73,66
τ , мин, (t – 550 °C, V – 0,048 м/с, d – 3 мм)	10	4,93	0,8	86,64	85,38	86,41
	20	4,93	0,73	87,84	86,03	87,07
	40	4,9	0,8	87,36	86,68	87,73
	60	4,95	0,65	89,51	87,06	88,12
	120	4,97	0,71	88,86	87,72	88,78
V , см ³ /с (t – 550 °C, τ – 60 мин., d – 3 мм)	0	4,88	0,48	92,44	88,89	89,96
	0,016	4,95	0,74	87,95	88,28	89,35
	0,048	4,95	0,65	89,51	87,06	88,12
	0,0796	5,03	0,73	87,87	85,84	86,88

Таблица 14 - Частные функции извлечения меди в раствор с коэффициентом корреляции R и его значимостью t_R

Функция извлечения меди в раствор, %	R	Условие $t_R > 2$	Значимость
$\varepsilon_{Cu} = -0,0004t_2 + 0,3427t + 16,199$	0,9744	31,247 > 2	значима
$\varepsilon_{Cu} = 84,664\tau_{0,0109}$	0,7309	2,718 > 2	значима
$\varepsilon_{Cu} = -39,077V + 90,846$	0,4160	0,6538 > 2	незначима

Обобщенное уравнение для извлечения меди в раствор с центральным расчетным значением $\varepsilon_{Cu, ц} = 87,1$ % примет вид:

$$\varepsilon = 1,32 \cdot 10^{-4} (16,20 - 4 \cdot 10^{-4} t^2 + 0,34t)(84,66\tau^{0,0109})(90,85 - 39,08V)$$

где $R=0,786$
 $t_R=7,427 > 2$

(19)

Обобщающие зависимости (9) и (10) извлечения меди в раствор объединили согласно по центральному значению для первого и второго черного медного концентрата. Частная зависимость от содержания меди может быть в линейном приближении найдена по условию: $\varepsilon_{Cu, ц} = 91,0$ % для

первого чернового концентрата и $\varepsilon_{\text{Cu,ц}} = 87,0 \%$ для второго с использованием для введения в обобщенное уравнение (17) в виде:

$$\varepsilon_{\Sigma} = 1,18 \cdot 10^{-4} \tau^{0,0058} (93 - 2,56 \cdot 10^{-4} (t - 475)^2) (91,71 - 0,026V) (109,79 - 4,80 \text{ Cu})$$

где $R=0,8466$
 $t_R=10,78 > 2$

(20)

Аналогичную суммарную зависимость можно построить с помощью обобщенного уравнения (16), путем ввода в него частной функции, но с нормировкой по второму центральному значению 87,06 %; после упрощения получим

$$\varepsilon_{\Sigma} = 1,28 \cdot 10^{-4} \tau^{0,0109} (16,20 + 0,34t - 0,0004t^2) (90,84 - 0,031V) (109,78 - 4,80 \text{ Cu}),$$

где $R=0,891$
 $t_R=15,58 > 2$

(21)

Для извлечения меди в раствор по уравнению (21) представлена табличная номограмма (таблица 14) с выделением оптимальных условий.

Таким образом, исследовано влияние различных факторов на процесс обжига малосернистого чернового медного концентрата, гранулированного на технической воде, в лабораторной шахтной печи. Установлено, что извлечение меди в условиях сульфатизирующего обжига можно достичь выше 95 % при $t - 450-500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau - 40-60$ мин с получением сыпучих гранул (рисунок 8)



Рисунок 8 – Общий вид обожженных гранул, полученных при $t - 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau - 60$ мин

В условиях высоких температур рений возгоняется из рудного сырья с газовым потоком в виде легколетучего оксида Re_2O_7 . При мокрой очистке технологических газов (электропечных и конвертерных), поступающих в

серно-кислотное производство, до 50 % Re переходит в промывную серную кислоту. Ее переработка с получением товарного перрената аммония основана на процессах сорбции. Такая возможность рассмотрена на стадии промышленного освоения, поскольку процесс сорбции рения отработан.

2.3.2 Исследование процесса хлорирующего обжига гранул чернового медного оксидного концентрата забалансовой руды

В процессе хлорирующего обжига помимо цветных металлов одновременно происходит и хлорирование благородных металлов – серебра (Ag_2S до AgCl), которые при последующем выщелачивании в избытке хлор-ионов образуют комплексные хлор-анионы, растворимые в воде, т.е. серебро вместе с медью переходит в раствор выщелачивания и извлекается из него сорбцией с последующим получением товарного продукта – металлического серебра.

Использовали черновой концентрат с содержанием меди 4,73 %, серебра 87 г/т. Эксперименты по окислительно-хлорирующему обжигу гранул проводили путем последовательного изучения действующих факторов с использованием метода Зейделя-Гаусса-Малышева. Изучали влияние расхода галита (γNaCl , %) в интервале от 10 до 40% от массы концентрата; продолжительности обжига (τ , мин) от 30 до 120 минут; температуры обжига (t , °C) от 300 до 700 °C; расхода воздуха (V , м/с) от 0,016 до 0,0796 м/с на извлечение меди (ϵ_{Cu} , %) и серебра (ϵ_{Ag} , %) в раствор.

Концентрат шихтовали с хлоридом натрия (галит) и окатывали на грануляторе с подачей связующего (технологической воды) разбрызгиванием. Фракции гранул размером +8-10 мм отсеивали на ситах (средний 0,09 м), влажность гранул 7 %. Технологическая схема окислительно-хлорирующего обжига чернового концентрата представлена на рисунке 9.

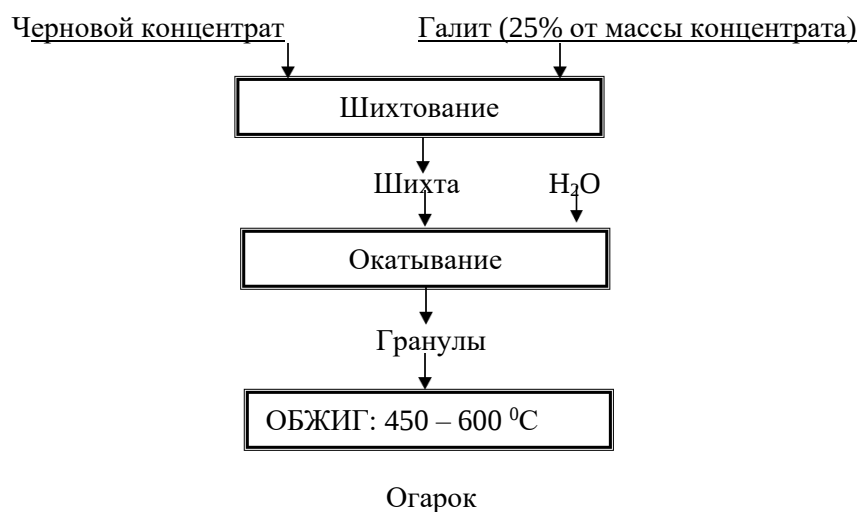


Рисунок 9 – Технологическая схема окислительно-хлорирующего обжига чернового концентрата

Лабораторные исследования проводили в шахтной электропечи, имеющей реактор из кварцевой трубки. Вовнутрь реактора помещали корзину с высушенными гранулами ($m = 40$ г), снизу и внутри корзины находились термопары. Заданную температуру воздуха поддерживали на всем протяжении опыта. Выщелачивание огарка проводилось в термостатированной ячейке с механическим перемешиванием в растворе серной кислоты 100 г/дм^3 с добавлением галита (10 %), при Ж:Т=4:1, температуре 80°C . Эти условия заданы для определения растворимой части меди и серебра в огарке.

Согласно рисунка 10, зависимость извлечения меди в раствор от температуры обжига стремится к пределу при температуре 450°C , что объясняется спецификой твердофазных реакций, сопровождающих хлорирующий обжиг, и вполне сопоставима с литературными данными.

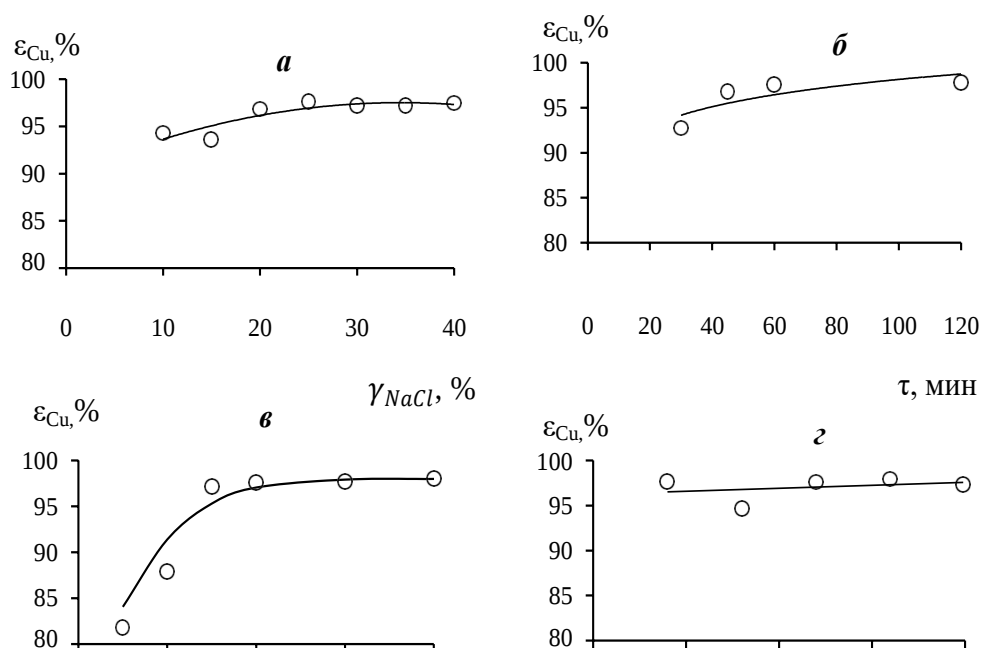


Рисунок 10 - Зависимости извлечения меди в раствор из огарка от заданных факторов

В результате лабораторных испытаний по гранулированию смеси концентрата, содержащего 4,73 % меди, 5,46 % железа и 2,97 % серы с хлоридом натрия и последующего обжига при температурах в интервале $450-700^\circ\text{C}$ был определен оптимальный расход хлорида натрия 25 % к концентрату, при котором достигали извлечение меди в раствор на 98 %.

Однако значительная часть гранул, содержащих около 8 % влаги, подвергалась растрескиванию и разрушению в среднем на 30 %, что осложняло проницаемость слоя гранул на решетках. Как следствие, разрежение в отводном газоходе поднималось с 5-10 до 70-80 мм вод. ст.

Поэтому было предложено улучшить шихтование концентрата с галитом путем гранулирования шихты не на воде, а на насыщенном растворе хлорида натрия. Как выяснилось в дальнейшем, это обеспечило наилучшие условия шихтования концентрата с галитом, благодаря которому снижается расход реагента, а вместе с этим и расход тепла на его нагревание при обжиге, увеличивается вместимость шихты в обжиговой аппарат в пересчете на массу меди и производительность по этому элементу.

Таблица 15 – Результаты извлечения меди и серебра в раствор при окислительно-хлорирующем обжиге с использованием при грануляции в качестве связующего технологической воды.

Изучаемый фактор		Выход огарка, %	$\beta_{Cu}, \%$ в кеке	$\varepsilon_{Cu}, \%$ э, %	$\varepsilon_{Cu}, \%$ по (2.11)	$\beta_{Ag}, \text{г/т},$ в кеке	$\varepsilon_{Ag}, \%$ э, %	$\varepsilon_{Ag}, \%$ по (2.12)
$\gamma_{NaCl}, \%$	10		0,52	94,28	93,55	8,2	95,30	95,12
при $t = 500^\circ\text{C}; \tau$ -60 мин, $V=0,048 \text{ м/с}$	15		0,41	93,59	94,95	5,8	95,4	95,82
	20		0,2	96,81	96,04	4,1	96,47	96,32
	25	102,74	0,12	97,59	96,81	2,7	97,04	96,71
	30		0,13	97,18	97,25	2,5	97,07	97,03
	35		0,11	97,21	97,37	1,8	97,54	97,30
	40		0,09	97,47	97,16	1,8	97,27	97,54
$\tau, \text{мин},$	30		0,36	92,72	94,53	12,2	86,54	85,72
при $t = 500^\circ\text{C};$ $V=0,048 \text{ м/с};$	45		0,16	96,78	95,86	5,3	94,18	94,58
	60	102,74	0,12	97,59	96,81	2,7	97,04	96,71
$\gamma_{NaCl} - 25\%$	120		0,11	97,79	99,15	2,3	97,48	97,24
$t, ^\circ\text{C},$	350		0,88	81, 8	83,83	14,65	83,08	85,30
при τ -60 мин; $V=0,048 \text{ м/с};$ $\gamma_{NaCl} - 25\%$	400	101,56	0,61	87,92	91,17	8,7	90,11	91,31
	450	102,82	0,15	97,17	95,07	4,2	95,67	94,83
	500	102,74	0,12	97,59	96,81	2,7	97,04	96,71
	600	100,84	0,11	97,74	97,68	2,3	97,42	98,02
	700	100,23	0,10	98,0	97,75	1,9	97,93	98,24
$V, \text{м/с},$ при $t = 500^\circ\text{C}; \tau$ -60 мин; $\gamma_{NaCl} - 25\%$	0,016		0,11	97,68	-	3,4	96,09	
	0,032		0,26	94,66	-	2,1	97,65	
	0,048	102,74	0,12	97,59	-	2,7	97,04	
	0,064		0,1	97,95	-	3,2	96,41	
	0,0796		0,13	97,35	-	2,7	97,00	

Хлорирующий обжиг окатышей черного меднооксидного концентрата забалансовой руды с использованием в качестве связующего раствора галита. С целью обеспечения наиболее полного взаимодействия концентрата с хлорирующим агентом операцию окатывания шихты проводили с раствором NaCl.

Использовали черновой концентрат, полученный из забалансовой руды Бозшакольского региона; химический состав концентрата представлен в таблице 16.

Изучали влияние расхода галита (γ_{NaCl} , %) в интервале от 0 до 15 % от массы концентрата и при грануляции 3 %, т.е. в сумме от 3 до 18 %; продолжительности обжига (τ , мин) от 30 до 120 минут; температуры обжига (t , °C) от 300 до 700 °C при постоянном расходе воздуха $V=0,048$ м/с на извлечение меди (ϵ_{Cu} , %) и серебра (ϵ_{Ag} , %) в раствор. Условия и полученные результаты экспериментов представлены в таблице 16 и на рисунке 10.

Концентрат шихтовали с хлоридом натрия (галит) и окатывали на грануляторе с подачей связующего раствора галита (3 %) разбрызгиванием, как описано выше. Фракции получаемых гранул размером +8-10 мм отсеивали на ситах, средний размер гранул составил 9 мм, влажность их 8 %.

Таблица 16 – Результаты извлечения меди и серебра в раствор при окислительно-хлорирующем обжиге с использованием при грануляции раствора галита. Выделены результаты центрального опыта

Изучаемый фактор		β_{Cu} , % в кеке	ϵ_{Cu} , э, %	ϵ_{Cu} , % по (5.13)	β_{Ag} , г/т, в кеке	ϵ_{Ag} , э, %	ϵ_{Ag} , % по (5.14)
γ_{NaCl} , % при $t = 500$ °C; τ -60 мин, $V=0,048$ м/с	3	0,97	79,64	78,80	10,5	90,03	89,90
	8	0,61	88,04	89,13	7,4	92,8	93,88
	13	0,14	97,45	95,55	3,0	96,59	95,92
	18	0,12	97,98	98,04	2,1	97,02	97,31
τ , мин,	30	0,43	90,73	91,86	10	86,55	89,36
при $t = 500$ °C; $V=0,048$ м/с; $\gamma_{NaCl} =$ 13%	60	0,14	97,45	95,55	3,0	96,59	95,92
	80	0,12	97,85	97,12	3,1	96,53	97,03
	120	0,12	97,85	99,38	2,7	96,97	97,20
t , °C	400	0,41	91,96	92,52	7,8	90,45	92,69
при τ -60 мин; $V=0,048$ м/с; $\gamma_{NaCl} =$ 13%	450	0,141	97,39	94,64	3,4	96,07	94,97
	500	0,14	97,45	95,55	3,0	96,59	95,92
	600	0,12	97,81	95,98	2,9	96,7	96,38
	700	0,12	97,88	96,02	2,9	96,8	96,41

Таким образом, наилучшие условия для извлечения меди и серебра при выщелачивании на 98 % достигаются при температуре 500 ± 50 °C,

продолжительности 60 ± 20 мин., расходе галита 13 ± 2 %. Этим обеспечится достаточно высокая скорость процесса, производительность обжиговой печи и стабильность качества огарка по механическим и химическим показателям.

Наиболее полная завершенность теплообмена газа и материала в шахтной печи достигается тогда, когда огарок из печи выходит охлажденным, а отходящие газы удаляются только из зоны сушки с температурой, как правило, не выше 100°C .

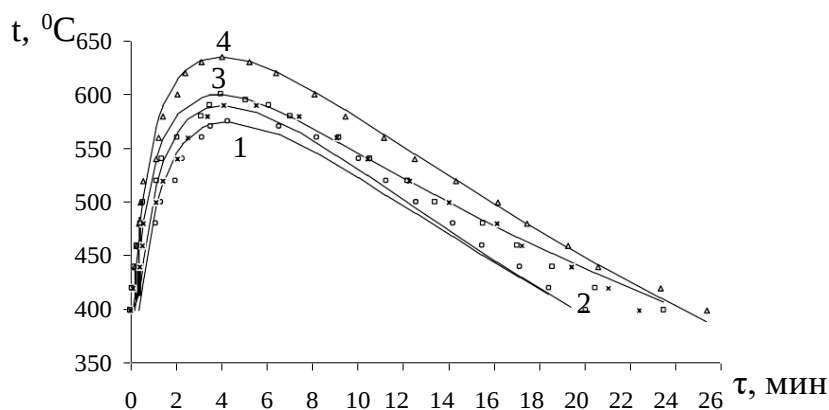
Константа равновесия для извлекаемых металлов (Cu, Fe) с повышением температуры закономерно увеличивается, что свидетельствует о возможности увеличения перехода этих металлов в раствор. Для расчета всех характеристик первоначально определяется поисковое значение равновесной концентрации, что является принципиальной особенностью и преимуществом метода РКА.

Для выяснения механизма процесса растворения, образования промежуточных продуктов, их взаимодействия при выщелачивании, возможности и условий образования новых фаз необходимо установить закономерности протекания процесса с точки зрения химической кинетики.

Поэтому исследования по растворению молибдена проводили на обожженном черновом концентрате с содержанием Mo 6,20 %, Cu 9,37 %.

Лабораторные исследования проводили в шахтной электропечи используя черновой концентрат содержащего, %: Cu – 4,99; S – 4,67; Mo – 0,15. Результаты экспериментов по экзотермическому обжигу медного оксидного концентрата приведены на рисунке 11.

Согласно (рис. 11), обеспечение необходимого температурного интервала $500\text{--}650^\circ\text{C}$ для сульфатизирующего обжига при содержании серы в исходном концентрате (4,67 %) достигается в интервале скорости воздуха 0,016–0,0796 м/с. Оплавления гранул и их спекания не наблюдалось. Увеличение расхода воздуха приводит к повышению температуры и удлиняет процесс обжига.



1 – 0,016 м/с, 2 – 0,032 м/с, 3 – 0,048 м/с, 4 – 0,0796 м/с

Рисунок 11 – Зависимость распределения температуры в навеске гранул из чернового оксидного концентрата от продолжительности и расхода воздуха, м/с

Исследование условий перегрева шихты за счет химических реакций при хлорирующем обжиге черного меднооксидного концентрата

Проведено изучение условий достижения экзотермического процесса обжига, что связано с ограниченным содержанием сульфидной серы и необходимостью выбора обжигового агрегата для обеспечения температурного режима хлорирования концентрата.

Концентрат шихтовали с галитом (NaCl) – 10 % от массы и окатывали с подачей насыщенного раствора NaCl в грануляторе. Химический состав исследуемых концентратов представлен в таблице 16.

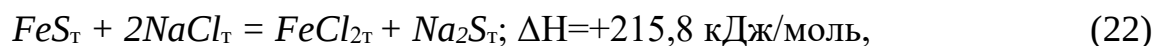
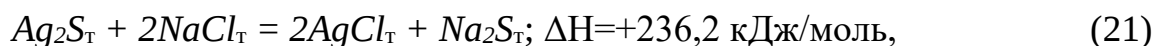
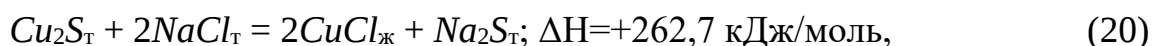
Таблица 17 – Состав проб концентрата, %

№ концентрата	Cu	S	Fe
1	0,8	1,0	5,04
2	3,91	2,95	4,69
3	4,73	2,97	5,46
4	5,38	4,87	7,82

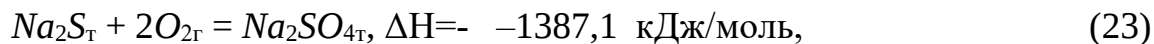
Методику опыта сохраняли, аналогично описанному выше. Изучали влияние содержания меди и серы в концентрате, заданной температуры воздуха, размера гранул, расхода воздуха на температуру навески и время достижения максимума, а также на общую продолжительность процесса хлорирующего обжига с понижением пика температуры до заданной температуры воздуха. В результате фиксировалась зависимость температуры навески по продолжительности обжига при воздействии той или иной комбинации учитываемых факторов. Такие зависимости соответствуют кривым нагревания, регистрируемым при дифференциально- термическом анализе, но в данном случае на более крупной навеске и при более широкой вариации условий обжига.

Обоснование необходимого расхода хлорида натрия при грануляции черного меднооксидного концентрата и обжига в шахтной печи

Процесс окислительно - хлорирующего обжига идет в присутствии кислорода воздуха при температуре 450-650 °С. В первую очередь происходит хлорирование меди, серебра и железа по реакциям обмена, которые протекают с поглощением тепла:



Образующийся при хлорировании сульфид натрия в присутствии кислорода окисляется с выделением тепла до сульфата натрия по реакции:



Суммарно хлорирование происходит по следующим реакциям:



Суммарные реакции проходят с выделением тепла, но его количества недостаточно для обеспечения полной автогенности процесса, так как для ведения обжига требуется дополнительное количество энергии на нагрев шихты и воздуха.

При последующем выщелачивании огарка в избытке хлорид-ионов (солянокислое или солевое выщелачивание) хлориды меди и серебра образуют комплексные хлор-анионы, растворимые в воде, т.е. серебро вместе с медью переходит в раствор выщелачивания и извлекается из него посредством сорбции с последующим получением товарного продукта – металлического серебра.

Известно, что поваренная соль является хорошим поглотителем влаги и при резком нагревании влажная соль растрескивается, поэтому при снижении ее содержания в шихте ожидается уменьшение растрескивания гранул при обжиге.

С учетом атомных единиц массы меди 63,6 г и $NaCl$ $(23+34,5) = 57,5$ г в соответствии с реакцией (22) стехиометрический расход $NaCl$ на каждый атом меди будет равным $57,5/63,6 = 0,904$, или 0,904 % на каждый процент содержания меди в концентрате.

По реакции (23), с учетом атомной массы железа 55,9 г, стехиометрический расход хлорида натрия составит $2 \cdot 57,5/55,9 = 2,06$ или 2,06 % на каждый процент содержания железа. Приняв соотношение содержания железа к меди в подобных черновых концентратах постоянным и взяв это соотношение в изученном концентрате, т.е. $4,3/4,73 = 0,909$, получим общий стехиометрический расход хлорида натрия в пересчете на содержание меди в концентрате:

Как показано в работе проф. А.С. Медведева и Со Ту, медные концентраты содержат помимо Cu_2O и другие оксидные минералы, сопровождающие хлорирующий обжиг.

В работах практическое осуществление низкотемпературного окислительно-хлорирующего обжига рассмотрено на примере оксидных медных концентратов с добавлением $NaCl$ и KCl в муфельных печах или во

вращающих трубчатых печах на дисперсной шихте.

Известно, что технология обжига медных оксидных концентратов в смеси с хлоридом натрия (галит) идет в присутствии кислорода воздуха с выделением тепла и частичным переходом серы из сульфида железа (пирита) в газовую фазу в виде диоксида серы. Поэтому для ее проведения требуется обеспечить контакт частиц концентрата с галитом и доступ кислорода при непрерывном движении смеси. Для технического решения этой задачи в металлургической практике использовались и проверялись различные варианты, однако, как отмечалось ранее, ни один из них не нашел постоянного применения.

Так было предложено с постоянным циклическим пересыпанием и перемешиванием материала вдоль оси вращения печи с подачей разубоженных газов навстречу или по направлению движения материала. При этом неизбежен пылеунос дисперсной шихты от 8 до 12 %, улавливание пыли и возврат на обжиг. Трубчатые печи имеют большую длину, составляющую десятки метров (до 100-120 м и более) и энергоемкий привод для вращения барабана.

Для преодоления этого недостатка в ТОО «Kazakhmys» предложена шахтная печь с каскадом наклонных решеток, по которым материал пересыпается с одной на другую, меняя направление и тем самым перемешиваясь по всей поверхности решеток, а газы подводятся через беспровальные распределительные решетки специальной конструкции. При этом можно организовать направление газовых потоков так, чтобы тепло от химических реакций в средних обжиговых секциях передавалось с газом в верхнюю сушильную секцию, куда дополнительно подавался бы воздух, нагретый при охлаждении гранул в нижней секции. В результате достигается равномерность обжига и наиболее экономное использование тепла, так как отходящие газы и выходящий из печи огарок, в отличие от трубчатых печей и печей КС, имеют самую низкую температуру.

Поэтому задачей работы является исследование процесса гранулирования шихты чернового медного оксидного концентрата с галитом с определением прочности окатышей и проведения окислительно-хлорирующего обжига в условиях фильтрации через слой обжигаемого материала.

Прочность гранул медных концентратов при использовании в качестве связующего технической воды

Концентрат шихтовали с хлоридом натрия 25 % от массы медного концентрата с содержанием меди 4,73 % и окатывали на укрупнено-лабораторном грануляторе с диаметром чаши 1,2 м, высота борта

15 см при скорости вращения 20 об/мин с подачей связующего (технологической воды) разбрызгиванием. Фракции гранул размером +8-12 мм (+0,008-0,012 м) отсеивали на ситах, средний размер гранул составил 10 мм (0,010 м), влажностью 7 % с насыпной массой 1222 кг/м³.

Для определения выхода целых гранул в каждом независимом опыте

путем фиксирования нагрузки отбирали по 25 окатышей.

Технологическая схема грануляции черного концентрата представлена на рисунке 12.



Рисунок 12 – Технологическая схема грануляции черного концентрата

2.4 Гидрометаллургическая переработка огарка после обжига черного концентрата забалансовой руды

Представлены результаты гидрометаллургической переработки огарка, полученного после сульфатизирующего и хлорирующего обжига черновых концентратов, по методике математического планирования эксперимента с целью определения многофакторных оптимальных режимов выщелачивания меди, молибдена и серебра с достижением заданных эффективных показателей по извлечению их в товарные продукты.

Для теоретического обоснования оптимальных режимов выщелачивания привлечены традиционные методы кинетического анализа, а также метод РКА с дополнением его учетом содержания целевых компонентов в технологических продуктах.

2.4.1 Сернокислотное выщелачивание огарка после сульфатизирующего обжига черного концентрата

Исследование проводили с серной кислотой как наиболее распространенным промышленным и легко транспортируемым растворителем в гидрометаллургии, для которого характерна достаточная растворяющая способность. Значительную часть ее можно регенерировать в процессе осаждения меди из растворов.

Для определения оптимальных условий извлечения меди в раствор (ценных компонентов) были проведены опыты на основе математического обобщения традиционного планирования эксперимента по методу. Исследования проводили в термостатированной ячейке с перемешиванием

магнитной мешалкой, для исследований использовали обожженный черновой концентрат; состав его представлен в таблицах 18 и 20. Плотность огарка составила 3,142 г/см³, насыпная масса 1,22 г/см³. Изучали влияние температуры (t, 20–80 °C), концентрации серной кислоты (C, 25-120 г/дм³) продолжительности опыта (τ, 20-180 мин.), отношения жидкого к твердому (Ж:Т, 2:1 – 10:1). Условия и результаты экспериментов приведены в таблице 18. Плотность огарка составила 3,142 г/см³, насыпная масса 1,22 г/см³.

Таблица 18 – Результаты химического анализа обожженного чернового концентрата

Cu	Fe	Al	Zn	Mg	Mn	S _{общ.}	S _{сульфатн.}	Ag г/т
6,35	4,26	3,86	1,10	0,57	0,09	3,47	3,40	156

Таблица 19 – Минералогический состав пробы обожжённого чернового флотационного концентрата, полученный при проведении рентгеноструктурного анализа

Наименование минерала	Химическая формула	Наименование минерала	Химическая формула
Кварц	SiO ₂	Парамелаконит	Cu ₄ O ₃
Тенорит	CuO	Феррит меди	CuFe ₂ O ₄
Халькантит	CuSO ₄	Борнит	Cu ₅ FeS ₄
Куприт	Cu ₂ O		(Cu ₅ FeS ₄) _{0,5}
Гематит	Fe ₂ O ₃	Делафоссит	CuAlO ₂

Таблица 20 – Зависимость экспериментальных (э) и расчетных значений извлечения меди в раствор (ε_{Cu}, %) и содержания меди в кеке (β_{Cu}, %) из обожженного медного концентрата

Изучаемый фактор		ε _{Cu} , э, %	β _{Cu} , %, э	ε _{Cu} , % р ()
t, °C (C _{H2SO4} – 120 г/дм ³ , τ – 120 мин, Ж:Т=4:1)	20	81,20	1,09	82,40
	40	90,95	0,8	87,29
	60	92,60	0,64	92,18
	80	96,08	0,27	96,07
τ, мин, (C _{H2SO4} – 120 г/дм ³ , t – 80 °C, Ж:Т=4:1)	30	92,78	0,65	92,76
	60	94,73	0,49	94,20
	90	95,26	0,34	95,64
	120	96,08	0,26	96,07

Продолжение таблицы 20

Изучаемый фактор		ϵ_{Cu} , %, э	β_{Cu} , %, э	ϵ_{Cu} , % р ()
$C_{H_2SO_4}$, г/дм ³ (t– 80 °C, τ – 120 мин., Ж:Т=4:1)	25	84,61	1,18	84,22
	50	90,40	0,84	91,28
	80	96,11	0,30	95,28
	120	96,94	0,26	96,27
Ж:Т ($C_{H_2SO_4}$ – 120 г/дм ³ , τ – 120 мин., t– 80 °C)	1	89,94	0,87	92,31
	2	95,14	0,42	94,66
	4	96,08	0,27	96,07
	8	96,86	0,27	96,55

2.4.2 Кинетические характеристики сернокислотного растворения обожженного чернового медного концентрата

Использовали обожженный черновой концентрат забалансовой руды.

По отношению к исследуемым реакциям такое допущение может быть оправдано присутствием труднорастворимых соединений меди и железа, ввиду чего в раствор может полностью переходить легкорастворимая часть и процесс заканчивается вдали от равновесного состава раствора.

Кинетические исследования процесса выщелачивания обожженного чернового медно-оксидного концентрата проводились в следующих условиях: средняя крупность частиц огарка -0,1 мм, соотношение Ж:Т = 5:1, температура 25–80 °C и продолжительность опыта 2,5–120 мин. Изучение проводили в термостатированной ячейке с магнитной мешалкой в сернокислом растворе с концентрацией 120 г/дм³.

Растворение меди идет с максимальной скоростью в начальный период (до 25 мин), далее в течение 60 – 120 мин процесс сильно замедляется (с извлечением меди на 90 – 94 %). Оставшаяся в кеке медь, по- видимому, входит в состав труднорастворимых соединений, таких как оксид меди, ее силикатные минералы, а также ферриты меди. Вполне вероятно также, что процесс останавливается из-за приближения состава раствора к равновесному состоянию, так как реакция растворения не сопровождается удалением продуктов из раствора.

Как было показано выше, растворение соединений меди и железа является гетерогенной реакцией, и на скорость процесса оказывает влияние площадь поверхности раздела фаз, входящая в уравнение формальной кинетики. Для сферической частицы радиусом r_0 поверхность реагирования будет уменьшаться в соответствии с возрастанием концентрации продукта реакции в растворе. Для расчета зависимости поверхности растворения сферической частицы применили формулу.

С учетом того что происходит синхронный переход меди и железа в

раствор, возможен учет степени их растворения по изменению мольной концентрации меди в растворе (C), а исходной массы растворимого вещества в огарке – по сумме содержаний CuSO_4 , Fe_2O_3 . Эту сумму с учетом неполной растворимости некоторых веществ, например, соединений, содержащих железо, можно оценить по разности масс огарка и предельно малой массы кека (при $t=80\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=120\text{ мин}$).

Обработка экспериментальных данных относительно равновесной концентрации велась с использованием случайно-поисковой процедуры как показано в работе по парным экспериментальным точкам с перебором всех их сочетаний с помощью программной системы «РКА» (визуальная среда программирования Delphi 7) с выводом результатов в MS Excel (рисунок 13).

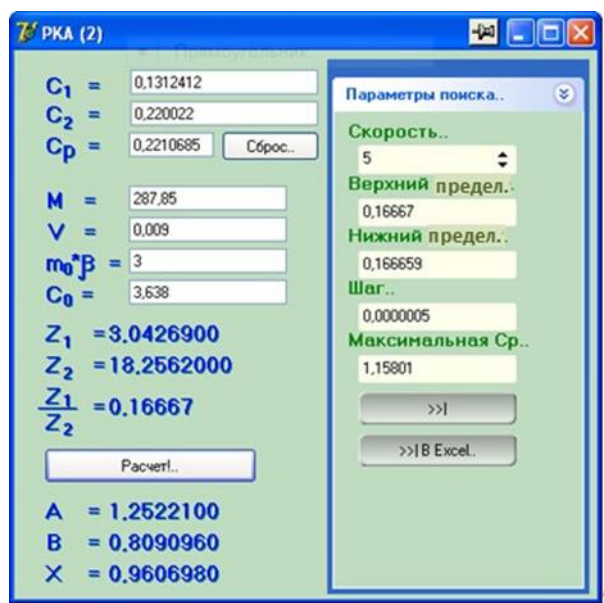


Рисунок 13 – Окно программы Delphi 7

Таблица 21 – Экспериментальные (э) и расчетные (р) данные продолжительности растворения меди с оценкой их адекватности.

τ , мин, (э)	τ , мин, (р), 25 $^\circ\text{C}$	τ , мин, (р), 60 $^\circ\text{C}$	τ , мин, (р), 80 $^\circ\text{C}$
2,5	5,0174	6,7296	11,0054
5	7,1624	7,1055	15,6224
10	9,7207	11,1741	19,6668
20	18,4262	19,3042	25,4733
30	34,0484	30,2854	33,6930
60	56,1803	57,6324	43,9865
120	116,9445	115,2687	98,0525
R	0,9970	0,9971	0,9185
t_R	368,20>2	379,70>2	13,130>2

Таблица 22 – Характеристики равновесно-кинетического анализа процессов растворения для обожженного продукта в сернокислом растворе

компонент	T, K	C_p , моль/дм ³	n_D	k_D мин ⁻¹ ·м ⁻²	E , кДж/моль	K_p	$\ln K_p$
Cu	298	0,1488	0,0076	0,4636	14,68	0,1419	-1,9519
	333	0,1544	0,0180	1,0986		0,1474	-1,9148
	353	0,1571	0,0179	1,0957		0,1499	-1,8978
Fe	298	0,0557	0,0118	0,7177	3,78	0,002959	-5,8228
	333	0,0920	0,0180	1,0982		0,008086	-4,8177
	353	0,1015	0,0139	0,8489		0,009827	-4,6227

2.5 Выбор рациональной обжигово-гидрометаллургической схемы комплексной переработки черновых медных оксидных концентратов

Полученные результаты лабораторных исследований по сульфатизирующему и хлорирующему обжигу и сернокислотному выщелачиванию черновых оксидных концентратов отработаны в полупромышленных условиях. Разработана схема цепи аппаратов для опытно-промышленных испытаний обжига медных концентратов, включая шахтную обжиговую печь с каскадом наклонных решеток.

2.5.1 Полупромышленные испытания по хлорирующему обжигу

Технологическая схема включает в целом следующие основные операции:

- флотационную переработку руды с получением чернового концентрата;
- шихтование концентрата с хлоридом натрия и грануляция шихты насыщенным раствором хлорида натрия;
- хлорирующий обжиг концентрата в шахтной печи специальной конструкции (с каскадом наклонных решеток);
- улавливание пыли и возгонов, содержащих ценные компоненты (медь, рений) в скрубберах;
- выщелачивание огарка раствором серной кислоты с добавлением хлорида натрия;
- коллективное сорбционное извлечение меди и серебра из раствора выщелачивания, электролиз меди с получением готовой продукции – катодной меди;
- переработка серебряного шлама, образующегося в процессе электролиза меди, с получением готовой продукции – серебра в слитках;
- сорбционное извлечение рения из рафината со стадии коллективной

сорбции меди и серебра с получением перрената аммония;

– очистка сбросных растворов с последующим получением железного купороса.

Для проведения опытно-промышленных испытаний использовали черновой концентрат.

Шихту подвергали окатыванию на укрупнено-лабораторном грануляторе с диаметром чаши 1,2 м, высота борта 15 см при скорости вращения 20 об/мин с подачей связующего разбрызгиванием.

Лабораторными исследованиями установлено, что в качестве связующего наиболее эффективно использовать раствор хлорид натрия в количестве 3 % (в пересчете на 100 % хлорид натрия) от массы концентрата. Оптимальный размер гранул +5-10 мм. Фракции гранул необходимого размера отсеивали на ситах.

Максимальная относительная убыль массы гранул (W_{105}), составляет 8 %. Насыпная масса влажных гранул составила 1,135 г/см³.

2.5.2 Хлорирующий обжиг гранул черного концентрата в специализированной шахтной печи.

Обжиг черного концентрата проводили в шахтной печи, изготовленной для полупромышленных испытаний.

Шахтная печь с каскадом наклонных решеток оригинальной конструкции, обеспечивающей сушку, обжиг и охлаждение гранулированного материала с использованием тепла обжиговых газов и тепла охлаждаемого огарка для сушки гранул, разработана специалистами ТОО «КазГидроМедь» с участием автора и совместно со специалистами Химико-металлургического института им. Ж. Абишева специально для технологии переработки бедных оксидных руд Бозшакольского месторождения (рисунок 14, 15).



Рисунок 14 – Укрупненно – лабораторный гранулятор

Шахтная печь непрерывного действия с прямоугольным горизонтальным сечением размером 0,25 x 1,00 м и высотой 2,08 м состоит из 4 секций, в каждой из которой под углом 30° расположены наклонные газораспределительные беспровальные решетки. Первая секция предназначена для сушки гранул, вторая и третья – для обжига, четвертая – для охлаждения выходящего из печи огарка.

Для инициирования и поддержания процесса обжига предусмотрена подача нагретого воздуха между второй и третьей решетками с помощью электрокалорифера и дутьевого вентилятора. Вытяжка сушильных и обжиговых газов осуществляется дымососом. В целом шахтная печь находится под разрежением не менее 5 мм вод.ст. во избежание выхода газов в атмосферу цеха через узлы загрузки и разгрузки. Регулирование температуры и тяго-дутьевого режима проводилось средствами КИПиА.

Загрузка гранул размером +5-10 мм производится в верхнюю часть печи через загрузочную воронку. Контроль температуры в слое осуществлялся при помощи специальной термопары. Нижняя термопара контролировала температуру в фурменном поясе, при этом начальная максимальная температура составляла 550 °С.



Рисунок 15 – Общий вид шахтной печи с каскадом наклонных решеток

Движение слоя в печи происходило непрерывно с периодическим саморазрыхлением (движущийся слой гранул) каждые 15-20 минут. Средняя температура в зоне обжига составляла около 550 °С, что предотвращено спекание гранул.

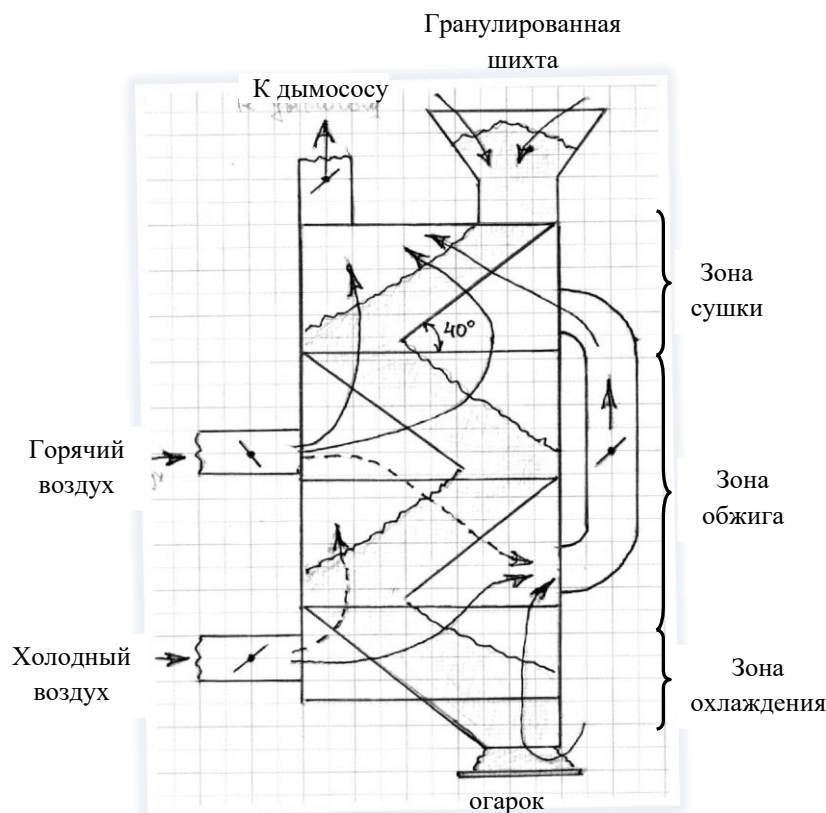


Рисунок 16 - Схема конструкции шахтной печи с каскадом наклонных решеток для хлорирующего обжига черновых медных оксидных концентратов. М 1:20. Полупромышленный вариант

Средняя температура на границе зон сушки и обжига составляла 350°C . Начало выгрузки огарка осуществляется посредством питателя в нижней части печи при достижении температуры в зоне горения 550°C . Прекращение выгрузки производится автоматически при снижении температуры в зоне обжига до 250°C .

В первоначальном варианте угол наклона решеток задавался равным 30° . В результате опытов, проведенных на гранулированном материале, был определен угол естественного откоса, который составил 28° .

Печь оборудована электрическим вентилятором с калорифером для подачи воздуха в зону обжига, с расходом воздуха до $250 \text{ м}^3/\text{ч}$ и температурой подогрева до 600°C , дымососом производительностью порядка $1200 \text{ м}^3/\text{ч}$, лотковым разгрузчиком, средствами контроля и регулирования температуры в зонах сушки и обжига, а также скорости разгрузки.

На первом этапе испытаний достигнут оптимальный режим обжига с получением качественного огарка (с последующим извлечением меди в раствор на 98,8 %). Данный режим удерживался только на протяжении получаса, ввиду остановки самоопуска слоя из-за образования мелочи и пыли при растрескивании гранул на границе зон сушки и обжига, на стыке первой и второй газораспределительных решеток.

Для определения оптимального угла наклона решеток, были проведены специальные испытания на реальной смеси обожженных гранул с мелочью и пылью (в количестве 36-37 % от общей массы гранул). Новый угол наклона решеток определен равным 40° (к горизонтали).

Печь реконструирована в соответствии с новыми данными. Схема печи после реконструкции представлена на рисунке 16. Габаритные размеры: ширина $b = 0,25$ м, длина $l = 1,0$ м, высота $h = 2,68$ м (вместе с загрузочными и разгрузочными конструкциями), площадь поперечного сечения $F = 0,25$ м².

Высота слоя на решетках полностью моделирует высоту слоя на решетках в промышленной печи и составляет 300-350 мм в зонах обжига и охлаждения, а в зоне сушки 200 мм. Этим определяется возможность установления проектных показателей для промышленной печи через удельную производительность q , т/(м²·сутки) при оптимальной продолжительности сушки, обжига и охлаждения, а также тяго-дутьевые характеристики, включая удельный расход, потери напора в слое и допустимую скорость газа в расчете на свободное сечение шахты, которыми определяются нормальная фильтрация его через плотный слой и условия пылеуноса.

В результате повторных испытаний, после выведения установки на оптимальный режим, и переработки в этом режиме 420 кг шихты чернового медного концентрата с 10 % хлорида натрия в виде гранул размером $-8+12$ мм с влажностью 7 % и насыпной массой 1222 кг/м³ было установлено:

1) движение слоя в печи происходит непрерывно с периодическими кратковременными ускорениями каждые 15-20 мин, как это характерно для нормального самоопускания материала в шахтных печах непрерывного действия;

2) этот режим опускания слоя сохраняется при плановой максимальной скорости разгрузки $2,5 \text{ дм}^3/\text{мин} = 3,055 \text{ кг/мин} = 183,3 \text{ кг/час}$, чему соответствует выработка всего материала за $420/183,3 = 2,3$ часа. Этого достаточно для стабилизации следующих режимных параметров:

- средней температуры в зоне обжига около 550°C с периодическими колебаниями от 450 до 700°C , допустимыми для обеспечения полноты хлорирования без спекания гранул между собой;

- средней температуры на границе зон сушки и обжига (на стыке первой и второй газораспределительных решеток) на уровне 350°C в пределах от 150 до 500°C , по показаниям которой ведется автоматическое регулирование тяго-дутьевых параметров и скорости разгрузки;

- температуры дутья в среднем 200°C с колебаниями от температуры окружающего воздуха ($20-25^\circ\text{C}$) до 400°C . Такое распределение температуры должно сохраняться и в более крупном масштабе;

- расхода дутья в среднем $100 \text{ нм}^3/\text{ч}$ с колебаниями от 50 до $150 \text{ нм}^3/\text{ч}$;

- разрежения в отводном газоходе от 10 до 75 мм вод. ст. при активном растрескивании гранул в зоне сушки с образованием мелочи, затрудняющей фильтрацию газа через слой и вызывающей дополнительные потери напора;

- расхода отходящих газов 550-600 нм³/ч;
- температуры отходящих газов от 80 до 120 °С;
- температуры в обводном газоходе от 100 до 300 °С;
- температуры огарка на выходе из печи от 100 до 250 °С;

3) качество обжига проверяли по достигаемому извлечению меди в раствор при выщелачивании огарка на уровне 98 %;

4) в отходящих газах качественно установлено присутствие диоксида серы и пыли. Их содержание не определяли ввиду отсутствия пылеулавливающей аппаратуры и газоанализаторов;

5) коррозия конструктивных элементов печи из нержавеющей стали отсутствует;

6) на основании полученных данных установлены следующие показатели для проектирования опытно-промышленной шахтной печи, которые идентичны (автомодельны) показателям для полупромышленной печи:

а) удельная производительность на свободное поперечное сечение шахты $q = 733,2 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}) = 17600 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут}) = 17,6 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ при степени перехода меди из огарка в раствор 98 %.

б) удельный расход дутья при средней температуре 200 °С – 0,546 тыс. нм³/т в пределах от 0,273 до 0,819 тыс. нм³/т;

в) удельный расход отходящих газов 3,13 тыс. нм³/т в пределах от 2,99 до 3,27 тыс. нм³/т при разрежении в отводном газоходе 10-75 мм вод. ст. и температуре 80-120 °С;

Для проектирования промышленной печи большое значение имеет высота шахты, которая определяется по геометрическим соображениям для четырехрешеточной печи через размер шахты в длину и угол наклона решетки по формуле:

$$H = 4l \operatorname{tg} \alpha. \quad (28)$$

Угол наклона решеток не должен быть избыточно большим, и здесь важно его минимизировать с учетом высоты производственных помещений и технологического обеспечения работы узлов загрузки и разгрузки.

Угол наклона решеток определяется сыпучестью материала. В полупромышленных испытаниях сыпучесть была наихудшей по двум основным причинам:

– во-первых, использовалась довольно крупная фракция гранул 8-12 мм, которая отличается наибольшим растрескиванием при удалении влаги. В реальных условиях работы промышленных грануляторов на подобных материалах средний размер гранул составляет 7-8 мм с достаточно большим содержанием мелких фракций, которые растрескиваются гораздо меньше и сохраняют свою округлую форму;

– во-вторых, скорость движения слоя гранул вдоль решеток будет в 5-7

раз быстрее, чем в полупромышленной печи, что также улучшит сыпучесть материала по решеткам. Кроме того, оптимальный угол наклона решетки позволит снизить число полупогруженных в слой перегородок, препятствующих «проскоку» гранул по верхней части слоя в конец решетки и обеспечивающий их равномерную термическую обработку.

На этом основании рекомендовано для опытно-промышленной шахтной печи установить угол наклона, промежуточный между испытанными (30° и 40°), т.е. 35° . Это позволит уменьшить габаритный размер по высоте на 20 %.

В полупромышленных испытаниях отношение длины шахты l к ширине b составляло $= l/b = 1,0/0,25 = 4$. Это слишком узкое сечение, так как при одной и той же площади поперечного сечения будет создаваться избыток по длине исходя из выражений:

$$F = l \cdot b, \quad (25)$$

$$b = l, \quad (26)$$

$$F = l^2, \quad (27)$$

Отсюда следует, что длина решетки возрастает, и для его величин, начиная с квадратного сечения при $l=1$ и далее 2, 3, 4, приведет к увеличению длины в 1,41, 1,73 и в 2 раза, соответственно, что, в свою очередь повлияет во столько же раз на общую высоту шахты согласно формуле (25).

Самое выгодное, с этой точки зрения, квадратное сечение оказывается неприемлемым по условиям обеспечения равномерного схода слоя по ширине решетки, а также по необходимости использовать слишком длинные жалюзийные пластины в решетке и усиленные опорные конструкции для решетки со слоем материала на ней высотой 300 мм.

По итогам эксплуатации печи фильтрующего слоя на Бозшакольском месторождении соотношение $l:b=2:1$ оказалось наиболее оптимальным, и оно рекомендовано для проектирования опытно-промышленной печи.

Опытно-промышленная печь должна быть приближенной к конструкции промышленной печи, а компоновка печей по общему числу и габаритам может быть рассмотрена в различных вариантах при заданном общем объеме производства черновых меднооксидных концентратов, получаемых из бедных оксидных руд. Расчет проведен с сохранением всех автомодельных параметров, полученных при проведении полупромышленных испытаний печи. Площадь поперечного сечения печи составляет $6,82 \text{ м}^2$ при ширине печи 1,84 м. Для обеспечения беспровальности материала на решетках предусматривается ступенчатая компоновка пластин по длине решеток с «нахлёстом» пластин и продуваемости решетки через щели.

Выводы:

– с целью выявления влияния температуры воздуха и его скорости фильтрации через навеску, размера гранул, содержания серы и влажности гранул на формирование максимума температур впервые проведены

многофакторные эксперименты на черновых меднооксидных концентратах;

- заданная температура обжига обеспечивается при содержании серы и более 10% за счет понижения температуры воздуха и при работе на более крупных гранулах. Разработанная многофакторная номограмма применима для управления процессом обжига в реальных условиях, с коррекцией действующих факторов в зависимости от их изменения по технологическим причинам;

- при содержании меди в оксидном концентрате около 10% затраты тепла на сушку могут быть практически полностью компенсированы, а в общем случае переработка черновых медных концентратов с операцией сульфатизирующего обжига гарантирует наиболее полное использование тепла химических реакций для технологического процесса (не требуется отвод избыточного тепла);

- установлено, что при окислительно-сульфатизирующем и окислительно-хлорирующем обжиге черновых медных оксидных концентратов с содержанием серы 3 % выделяющегося тепла достаточно для проведения обжига с достижением рекомендуемой температуре в слое 650 °С при подаче воздуха, нагретого до 400 °С;

- извлечение меди в условиях сульфатизирующего обжига можно обеспечить выше 95 % при различных условиях, в частности, при $t = 450-500$ °С, $\tau = 40-60$ мин. Выход кека при этих условиях составляет около 75 %;

- достаточно высокая степень извлечения меди (96,0 %) достигнута при обжиге малосернистого чернового флотоконцентрата из медно-молибденовой руды в шахтной печи при условиях: $t = 500-600$ °С, $\tau = 40-60$ мин., $d = 8$ мм. Выход кека при выщелачивании полученного огарка составляет 75 %;

- при сернокислотном растворении обожженного чернового концентрата после сульфатизирующего обжига установлено, что при оптимальных условиях извлекается 96 % меди, 75 % железа. Это при условиях: $t = 80$ °С, $\tau = 120$ мин., Ж:Т 4:1). Выход кека при них составляет 74,6 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальными и расчётными теоретическими исследованиями процессов гранулирования, сушки, обжига и выщелачивания низкосортных концентратов из бедного медного сырья установлено, что реализация этих процессов по схеме окислительно-сульфатизирующего или окислительно-хлорирующего обжига с последующим сернокисло-солевым выщелачиванием эффективна в качестве основных операций в технологической схеме их комплексной переработки с получением товарных продуктов. Усовершенствованы методики исследования прочности гранул с использованием энерго-стохастической теории их сохранности и разрушаемости; определены кинетические характеристики обжиговых процессов в неизотермических условиях; выявлены оптимальные зоны реализации процессов при термической обработке гранул.

Основные научные и практические результаты работы:

1) рекомендовано окатывание шихты черного медного оксидного концентрата проводить с использованием насыщенного раствора галита, что позволило снизить расход реагента, тепла на его нагрев при обжиге, получить более прочные гранулы и тем самым обеспечить проницаемость слоя в обжиговой печи. Теоретически обоснована допустимая высота слоя гранул фракций 4-12 мм в обжиговой печи не более 6 м. Полученные показатели удовлетворяют промышленным условиям технологической транспортировки и хранения окатышей;

2) определены оптимальные параметры обезвоживания гранул медно-молибденового концентрата (температура – от 50 до 210 °С; продолжительность от 5 до 60 мин; размер гранул 5 - 12 мм; скорость воздуха 0,016 - 0,0796 м/с), которые обеспечивают степень обезвоживания не менее 84 %;

3) достигнута сохранность гранул не менее 80 % при допустимой высоте слоя высушенных гранул (8 мм) до 10 метров;

4) впервые проведены многофакторные эксперименты по окислительно-сульфатизирующему и окислительно-хлорирующему обжигу черновых медных концентратов в неизотермических условиях. Получены математические модели этих процессов и многофакторные номограммы в широком диапазоне температуры воздуха и его скорости фильтрации через слой, размера гранул, содержания серы с определением максимальной температуры в слое гранул, времени достижения этой температуры и общей продолжительности обжига. Эти полученные результаты обеспечивают неизотермические условия непрерывного обжига в шахтной печи с противотоком газа и слоя гранул;

5) сравнительным анализом показателей окислительно-сульфатизирующего (400 – 550 °С) и окислительно-хлорирующего обжига серебросодержащего медного концентрата выявлено преимущество последнего, обеспечивающий более широкий диапазон допустимых

температур (400-700 °С);

6) по результатам многофакторных изотермических и неизотермических экспериментов, а также с использованием данных ДТА определена энергия активации процесса обжига (27,7 кДж/моль), характерная для протекания процесса во внутридиффузионной области, лимитируемая диффузией газообразных продуктов реакции через слой образующихся сульфатов;

7) интервал взаимодействия оксидов медного концентрата с галитом охватывает диапазон 350-670 °С и лимитируется стадией внутренней диффузии ($E = 92,93$ кДж/моль), что предопределяет необходимость достаточно интенсивного подвода воздуха в зону реакций;

8) по результатам термохимического и теплотехнического обоснования окислительно-сульфатирующего и окислительно-хлорирующего обжига медных концентратов, уже при содержании серы 3 % выделяющегося тепла достаточно для проведения обжига при требуемой температуре в слое (650 °С) при условии подаче подогретого до 400 °С воздуха;

9) установлено, что для достижения не менее 95 % водорастворимых форм меди в условиях сульфатирующего обжига концентрата необходимы температуры 450-500 °С и продолжительность обжига 40-60 мин;

10) разработанные многофакторные модели позволяют установить оптимальные интервалы изменений параметров окислительно-хлорирующего обжига концентратов, обеспечивающих извлечение меди и серебра свыше 95% при последующем выщелачивании огарка;

11) при сернокислотном растворении огарка концентрата, полученного из забалансовой руды Бозшакольского месторождения, установлено, что через 120 минут при температурах 20 - 80 °С извлекается 95 % Cu и 75 % Fe;

12) разработана и испытана в опытно-промышленных условиях схема переработки черновых медных концентратов иззабалансовых руд по схеме «окислительно-сульфатирующий или окислительно-хлорирующий обжиг – выщелачивание», обеспечивающим растворение до 98 % меди;

13) освоение забалансовой части Бозшакольского месторождения по предложенной схеме одобрено и принято ТОО «KAZ Minerals Bozshakol» к внедрению.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Дальнейшие исследования связаны с проведением опытно-промышленных испытаний в условиях KAZ Minerals Bozshakol на строящемся участке для полной переработки некондиционного сырья по схеме до конечного продукта, с дальнейшим теоретическим обоснованием процессов грануляции, обжига и выщелачивания на основе:

- энергостохастической теории прочности гранулированных материалов;
- политермических методов изучения обжиговых процессов;
- равновесно-кинетических методов исследования процессов выщелачивания технологических продуктов;
- многофакторного анализа головных технологических операций с

выделением зон оптимальных режимов процессов.

При этом полученные математические модели могут быть использованы в алгоритмах автоматического управления процессов переработки некондиционного сырья в конечные продукты.

ПЕРЕЧЕНЬ ТЕРМИНОВ И СОКРАЩЕНИЙ

T – абсолютная температура, К;
 τ – продолжительность процесса, сек;
 C_p – теплоемкость, Дж/мольК;
 ΔG^0 – стандартная свободная энергия Гиббса (кДж/моль);
 ν_1 – стехиометрические коэффициенты;
 Q_p – расход тепла;
 V_x – скорость подачи воздуха;
 R – коэффициент корреляции;
 t_r – значимость корреляции;

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Кузякина Т.И., Хайнасова Т.С., Левенец О.О. Биотехнология извлечения металлов из оксидных руд // Вестник краунц. науки о земле. - 2008. - № 2. – В.12. – С. 76-86.
- 2 Bogdanova T.I., Tsaplina I.A., Kondrat'eva T.F. et al. *Sulfobacillus thermotolerans* sp. nov., a thermotolerant, chemolithotrophic bacterium // International journal systematicic and evolutionary microbiology. - 2006. - № 56. - P. 1039-1042.
- 3 Ракишев Б. М., Антоненко А.А. Минерально-сырьевая база цветных, редких и редкоземельных металлов Казахстана // Цветные металлы. - 2010. - № 4. - С. 13 – 16.
- 4 Ефименко С.А., Портнов В.С., Турсунбаева А.Ж., Маусымбаева А.Д., Умбетова А.Т. Приборное и методическое обеспечение рентгенофлюоресцентного анализа полиметаллических руд. // Фундаментальные исследования. - 2012. - № 6 (часть 1). – С. 96-100.
- 5 Уткин Н.И. Производство цветных металлов. – 2-е. изд. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 442 с.
- 6 Инновационный патент РК №24392. Гидрометаллургический способ переработки оксидно – свинцовых концентратов / Струнникова Н.А., Хан О.А., Струнников С.Г., Куленова Н.А., Манашева В.К. Оpubл. 15.08.2011, бюл. №8.
- 7 Халезов Б. Д. Исследование и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медно-цинковых руд: дис. ...д-ра техн. наук: 05.16.02 / Халезов Борис Дмитриевич. – Екатеринбург, 2008. – 280 с.
- 8 Воронин Д.Ю. Исследование и разработка технологии бактериального выщелачивания медно-цинковых промпродуктов при обогащении упорных оксидных руд: автореф. дисс.... канд. техн. наук: 05.15.08 / Воронин Дмитрий Юрьевич. - М., 2000. - 25 с.
- 9 Адамов Э.В., Крылова Л.Н., Канарский А.В. Совершенствование режимов и схем бактериального выщелачивания оксидных концентратов // Изв. вуз. Цветная металлургия. - 2010. - №3. – С.3-6.
- 10 Тарасов А.В. Производство цветных металлов и сплавов. Справочник в 3-х томах. Т.2. Кн. 1. Производство тяжелых цветных металлов. – М.: Металлургия, 2001. – 408 с.
- 11 Каршигина З.Б., Бочевская Е.Г., Саргелова Э.А., Акчил А., З.С. Абишева. Переработка руды месторождения Кундыбай с извлечением редкоземельных металлов и получением силикатного раствора // Вестник КазНУ, 2016. - № 3. – С. 3-8.
- 12 Патент №2252271 РФ. Способ извлечения металлов из оксидных руд путем сульфатирования / Флакс Соломон. Опубликовано 20.05.2005. Бюл. № 14.
- 13 Медведев А.С., Со Ту, Гостеева Н.В., Птицын А.М. Вариант переработки оксидного медного концентрата комбинированным способом //

Цветные металлы. - 2010. - №1. - С.33-36.

14 Губинский В.И. Metallургические печи: Учеб. пособие. - Днепропетровск: НМетАУ, 2006. – 85 с.

15 Инновационный патент РК № 17391. Шахтная печь для комбинированного обжига / Жумашев К., Юн Р.Б., Турумбетов У.А., Нарембекова А. Оpubл.12.03. 2006. Бюлл. № 5.

16 Инновационный патент РК №29308. Обжиговая шахтная печь для непрерывной сушки, обжига и охлаждения гранулированных материалов / Малышев В.П., Юн А.Б., Жумашев К.Ж., Захарьян С.В., Каримова Л.М., Кайралапов Е.Т., Чен В.А., Терентьева И.В., Назаренко И.А., Макашева А.М., Айбеков Н.Ж. Оpubл. 15.12.2014. Бюл. № 12.

17 Инновационный патент № 21003. Способ переработки оксидного молибденсодержащего концентрата / Беляев С.В., Оспанов Е.А., Каргина Н.А., Малышев В.П., Бектурганов Н.С. Оpubл. 16.03. 2009. - Бюл. №3.

18 Оспанов Е.А. Научные основы комплексного совершенствования технологии производства меди: дис. ...д-ра техн. наук: 05.16.02 / Оспанов Ержан Арстанович. – Караганда: ХМИ, 2008. – 245 с.

19 Федотов К.В., Никольская Н.И. Проектирование обогатительных фабрик. - М.: Горная книга, 2012. -536 с.

20 Авдохин В.М. Основы обогащения полезных ископаемых. – М.:Горная книга, 2008. - Т.2. - 320 с.

21 Токбулатов Т.Е. Определение оптимальных условий флотации молибдена с применением вероятностно-детерминированного метода планирования эксперимента // Труды университета КарГТУ. - 2010. - №3. – С. 36- 41.

22 Семушкина Л.В., Тусупбаева Н.К.Рулев Н.Н., Турысбеков Д.К., Мухамедилова А.М., Муханова А.А., Сугурбекова А.К. Усовершенствование технологии флотации медно-молибденовой руды с применением модифицированных реагентов // Комплексное использование минерального сырья. - 2014. - №4. – С.11-23.

23 Жумашев К.Ж., Токбулатов Т.Е., Каримова Л.М., Кайралапов Е.Т., Жиембаева Д.М., Гейнц Л.В. Изучение характеристик забалансовых руд Жезказганского месторождения и проверка возможности их переработки гидрометаллургическими методами // Республ. науч. журнал «Технология производств металлов и вторичных материалов» - Темиртау: КГИУ.-2010.- №2(18). - С.43-51.

24 Karimova L.M., Zhumashev K.Zh., Kairalapov Y.T. Definition of Static strength of granules of the quick-and-dirty copper concentrate off-balance ore of Annensk deposit // Materiały VII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Nauka i inowacja-2011», 2011, - Vol.16, po sekcjach:Techniczne nauki, Przemysł:Nauka i studia. – P.3-6.

25 Каримова Л.М. Получение вероятностной модели динамической прочности окатышей черного медного концентрата из забалансовой руды // Вестник Магнитогорского государственного технического университета

им. Г.И. Носова. - 2012. - №4(40). – С. 19 - 22.

26 Каримова Л.М., Адилова Б.С. Вероятностные модели статической прочности сырых и высушенных гранул чернового концентрата из забалансовой руды // Доклады Международной конференции «Перспективы развития науки в XXI веке». - Донецк, 2013. - С.17-21.

27 Жумашев К.Ж., Каримова Л.М., Кайралапов Е.Т. Изучение автогенности обжига некондиционного чернового медного концентрата воздухом, обогащенным кислородом // Материалы XI Междун. научно-практич. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». - Санкт-Петербург, 2011. – Т. 1. 2011. - С.170-172.

28 Жумашев К.Ж., Каримова Л.М., Кайралапов Е.Т. К вопросу о влиянии расхода воздуха, обогащенным кислородом на возможность автогенности обжига некондиционного чернового медного концентрата // Труды Междун. научн. конф. «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан – 2030» (Сагиновские чтения №3). - Караганда: КарГТУ. - Ч.3. - С.141-143.

29 Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский.- Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.

30 Медведев А.С., Со Ту, Хамхаш А., Птицын А.М. Вариант переработки оксидного медного концентрата комбинированным способом // Цветные металлы. – 2010. - №1. – С. 33-36.

31 Каримова Л.М., Жумашев К.Ж., Кайралапов Е.Т. Исследование процесса выщелачивания обожженного чернового концентрата руды Анненского месторождения // Materialy VII Mezinarodni vedecko-prakticka conference «Aplikovane vedecke novinky-2011». - Praha, 2011. - Dil 7. – P.3-6.

32 Lyutsia Karimova, Bachyt Adilova Dissolution kinetics of calcined Crude concentrate off- balance ores // Journal of Materials Science and Engineering A. - 2013. - №3(6). – P. 425-429.

33 Zhou Q.-S., Yun W.-T., Liu G.-H., Peng Z.-H. Molybdenite-limestone oxidizing roasting followed by calcine leaching with ammonium carbonate solution // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2017, Volume 27. - P. 1618-1626.

34 Zhu Jun, Wang Yan-jin, Li Ying-sheng, Chen Ning // Youse jinshu Nonferrous Metals. - 2010. - № 4. - С. 49–51.

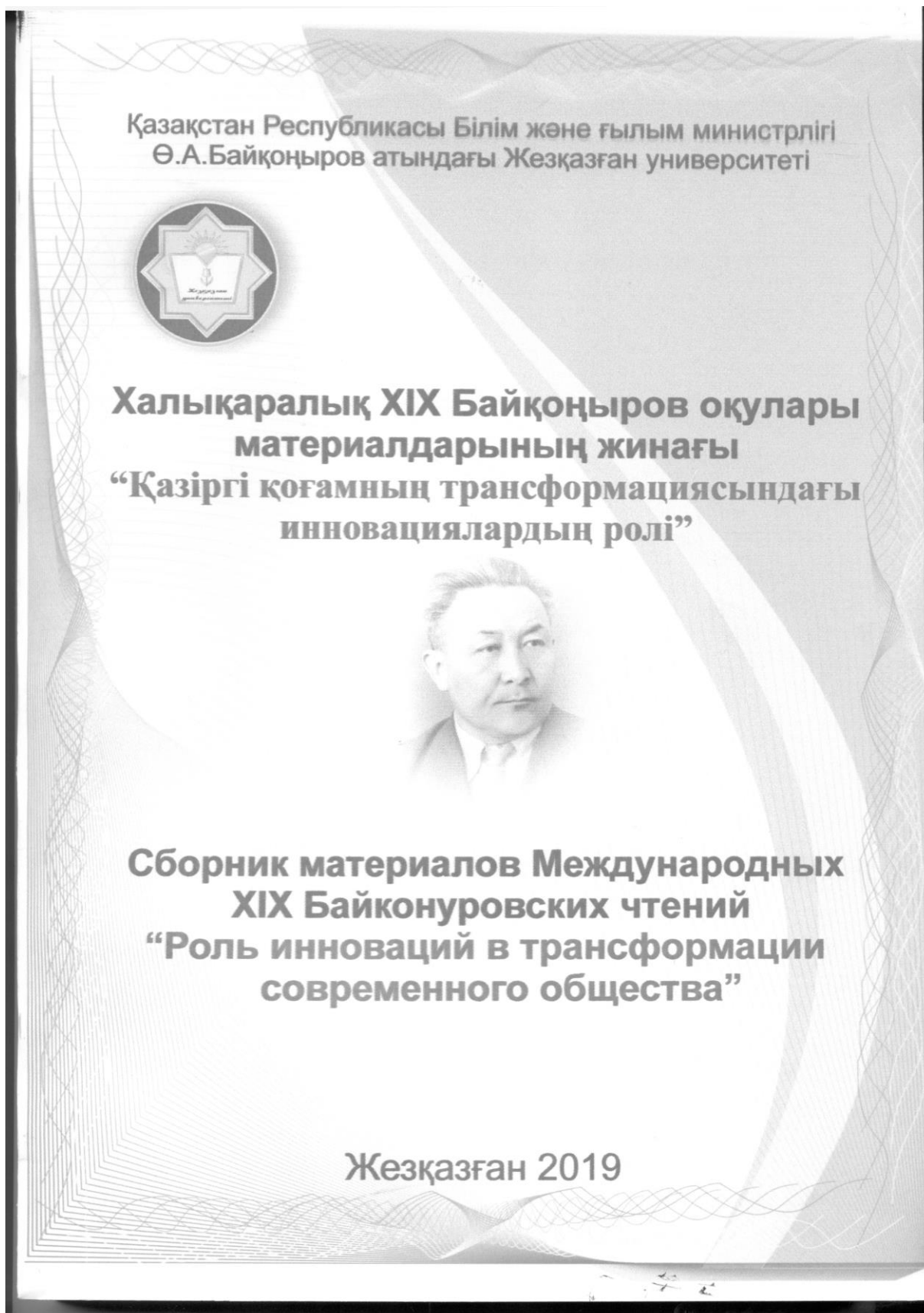
35 Karimova L.M. The definition of thermodynamic and kinetic parameters of oxidized molybdenum products dissolution in sulphate acid solutions // Abstracts of the XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Samara: Samara State Technical University, 2011. - Vol. 1. - P.152-153.

36 Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. – М.:МИСИС «Руда и металлы», 2005. Кн.2. - 392 с.

37 Kołodzyńska D. Dowex M 4195 and Lewatit TP 220 in heavy metal ions removal from acidic streams / W. Sofińska-Chmiel, E. Mendyk, Z. Hubicki // Separation Science and Technology. - 2014. - Vol. 49. – P. 2003-2015.

Приложение А

Оттиски публикаций



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

ЖЕЗҚАЗҒАН ҚАЛАСЫ ӘКІМДІГІ

Ө. А. БАЙҚОҢЫРОВ атындағы ЖЕЗҚАЗҒАН УНИВЕРСИТЕТІ

«Қазіргі қоғамның трансформациясындағы
инновациялардың ролі»

Халықаралық ХІХ Байқоңыров оқулары
материалдарының жинағы

«Роль инноваций в трансформации
современного общества»

Сборник материалов
Международных ХІХ Байконуровских чтений

Жезқазған
2019

1. Маргулан А. Х. Горное дело и металлургия в эпоху бронзы. Джезказган- древний и средневековый металлургический центр (городище Милыкудук) /Сочинения: В 14 т. Т. 2. / Сост. Д. А. Маргулан, Д. Маргулан. - Алматы: ДайкПресс, 2001. - 144 с.
2. Рудные месторождения СССР, в 3 т. М, Недра, 1978, под ред. акад. В.И.Смирнова .
3. Сатпаева М. К., Таненов Т. И. Минералогия руд и зональность залежей Джезказганского месторождения (по материалам рудного района «Анненский»). Алматы: Ғылым, 1995. 124 с.
4. Сатпаев К. И. Собрание трудов. В 8 т. Т. 1 Большой Джезказган. – Алматы: Ғылым, 1998.- 528 с.
5. А.П.Волков. К обоснованию технологии разработки маломощных наклонных залежей с селективной горной массы на Жезказганском месторождении/

УДК 669.334

РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ СЕРНОКИСЛОТНОЙ СУСПЕНЗИИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОБОЖЖЕННОЙ БОЗШАКОЛЬСКОЙ РУДЫ

Мажит А.Е., Швецов Н.С., Гусейнова Г.Д.
Satbayev University, г.Алматы, Казахстан

Физико-химическими методами анализа установлено, что шлам, полученный после сернокислотного выщелачивания обожженных руд Бозшакольского месторождения состоит из мелко и среднедисперсных фракций, основным составляющим которого является кремний, который находится в шламе в виде силикагеля. После выщелачивания Бозшакольской руды суспензия подается на разделение твердой и жидкой фаз. Процесс отделения шлама от кислого раствора является достаточно сложным, продолжительным и трудоемким, определяющим производительность всего технологического цикла и качество продукта (глинозема или сульфата алюминия).

При переработке высококремнистого алюминиевого сырья сернокислотным способом разделение твердой и жидкой фаз отстаиванием связано со значительными трудностями, что обусловлено высокой дисперсностью частиц, значительной вязкостью растворов, переходом некоторого количества кремнезема в виде геля в раствор.

В последние годы в гидрометаллургической практике для интенсификации разделения суспензий широкое применение находят водорастворимые полимеры, обладающие сильным коагулирующим и флокулирующим действием. В связи с вышеизложенным было проведено исследование процессов отстаивания сернокислых суспензий, полученных выщелачиванием обожженных руд Бозшакольского месторождения с целью интенсификации процесса с помощью флокулянтов.

Все большую роль в процессах отстаивания находят поверхностно-активные вещества, как инициаторы этого процесса. В настоящее время флокуляция широко используется в технологических процессах. Растворенные в воде флокулянты, находятся в неионизированном состоянии или диссоциируют на ионы. По механизму действия флокулянта до настоящего времени отсутствует единая точка зрения. Большинство теорий флокуляции основано на принципе адсорбции макромолекул на поверхности твердых частиц.

На скорость и эффективность флокуляции существенное влияние оказывают многие факторы: концентрация частиц и свойства их поверхности, растворенные в воде примеси, перемешивание, последовательность введения коагулянтов и флокулянтов, размер макромолекул. Для обычно применяемых диапазонов молекулярных масс

полимеров (до нескольких миллионов) увеличение размеров макромолекул приводит к снижению оптимальной дозы полимера [1]. При значительном различии в размерах частиц и макромолекул флокуляция затрудняется.

На процесс флокуляции оказывает влияние и pH-среды. В средах с значительным pH образуются неодинаковые по размерам и плотности флоккулы. Оптимальный диапазон для разных флокулянтов различен.

Температура также влияет на процесс флокуляции. Увеличение температуры способствует ускорению образования хлопьев, но при достаточно высоких температурах наблюдается разрушение синтетического флокулянта.

В настоящее время в различных странах мира выпускается свыше 100 названий водорастворимых полимеров и флокулянтов на основе синтетических полимеров. В нашей республике широко используются синтетические полиакриламидные и некоторые другие полимеры.

Для ускорения процессов отстаивания действенным средством является применение различных флокулянтов, в частности полиакриламида, применение которого эффективно почти для всех видов сырья.

Для укрупнения частиц алунитовой, каолиновой, нефелиновой сульфатной пульпы были испытаны различные флокулянты [2], из которых наиболее эффективными оказались ПАА-СГК (полиакриламид сухой гранулированный, карбонатный) и ПАА-ЖК (полиакриламид желеобразный, карбонатный); ПОЭ (полиоксиэтилен), а также седипуры Т и TF-5. Так, например, скорость отстаивания нефелиновой сульфатной пульпы возрастает в 1,5 раза при введении перечисленных флокулянтов в количестве 10-20 г/м³ [2].

Анализ приведенного материала показал, что систематические исследования процессов разделения жидкой и твердой фаз недостаточны. Прогрессивным направлением является использование синтетических флокулянтов, в частности ПАА в процессах отстаивания сернокислотных пульп.

Описание методики и установки эксперимента.

Сернокислотную суспензию получали в реакторе выщелачиванием обожженной Бозшакольской руды растворами серной кислоты концентрации порядка 200 г/дм³, в течение двух часов при температуре 90-95°C и отношении ж:т = 5:1. Из реактора суспензию переносили в цилиндры с рубашкой из термостойкого стекла диаметром 0,045 м, емкостью 2*10⁻⁴ м³, соединенных между собой термостатом типа U- посредством резиновых шлангов, которые обогревались проточной горячей водой. Суспензию, выдержанную в цилиндре до заданной температуры (75, 90 °C) энергично перемешивали в течение 45 секунд, вынимали мешалку из цилиндра, включали секундомер и наблюдали за передвижением границы раздела осветленного и сгущенного слоев. Длительность процесса отстаивания составляла 90 минут. После отстаивания фиксировали объемы сгущенного и осветленного слоев, а затем декантацией отделяли осветленный слой, который фильтровали через плотный фильтр. По количеству сухого остатка на фильтре определяли содержание твердого в слое. Жидкую и твердую фазы анализировали по общепринятым методикам.

Интенсификация процесса отстаивания сернокислотной пульпы с помощью флокулянтов.

Ранее было отмечено, что в качестве добавок, интенсифицирующих процесс разделения пульпы, широкое применение находят водорастворимые полимеры, среди которых одно из первых мест принадлежит ПАА.

Применяли следующие флокулянты: различные марки полиакриламидов (ПАА-S-13, ПАА-S-16, ОДО - производство Япония, ПАА желеобразный - отечественного производства), седипур, алклар; флокулянты, синтезированные на основе ПАА крахмал, а также ГПАА-637, ГПАА-641.

Для сравнения эффективности действия флокулянтов на процесс отстаивания были проведены контрольные опыты без добавки флокулянта. Предварительно было установлено, что длительность процесса отстаивания составляет не более 30 минут.

В течение 30-минутного отстаивания происходило незначительное укрупнение частиц и осветление верхнего слоя, в котором было еще довольно много твердых частиц. При выдержке более 30 минут происходило постепенное замедление процесса осветления.

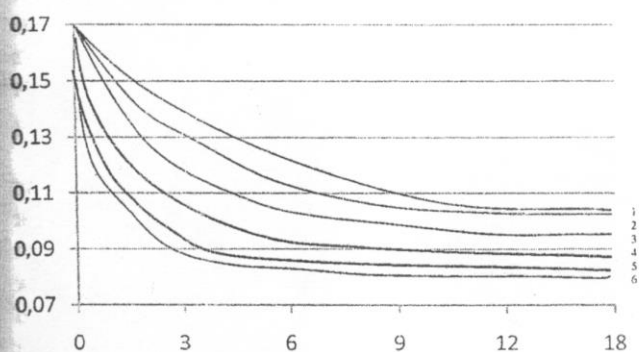
Исходя из наблюдений, процесс отстаивания пульпы в отсутствие флокулянта можно разделить на три периода. Первый период в первоначальный момент отстаивания до 5 минут, когда частицы еще не сфлуккулировали в более крупные агрегаты и находятся в среде с большей плотностью; в этот период наблюдается малая скорость осаждения. Второй период характеризуется максимальной скоростью осветления; от 5 до 15 минут укрупнившиеся частицы находятся в свободном падении. В третьем периоде в течение 15-30 минут происходит стесненное осаждение частиц - уплотнение.

Процесс отстаивания пульпы после введения флокулянтов (ПАА), седикура, качественно отличается от процесса отстаивания пульпы без флокулянтов. Уже в момент введения флокулянта после тщательного перемешивания происходит интенсивная флокуляция и укрупнение твердых частиц.

После отстаивания в течении 5 минут намечалась четкая граница жидкой и твердой фаз на глубину до 70 мм, но в осветленном слое хаотически перемещалось еще много твердых частиц. После отстаивания в течении 30 минут хаотическое движение частиц полностью прекращалось и они постепенно оседали вниз. В дальнейшем скорость осветления заметно падала.

Результаты по сгущению пульпы, а также осветленности раствора при введении в нее полиакриамида представлены на рисунке 1. ПАА вводили, начиная с минимальных дозировок ($0,005 \text{ кг/м}^3$), постепенно увеличивая дозу. При введении ПАА в количестве $0,005 \text{ кг/м}^3$ образовывались крупные и прочные флокулы. Скорость осаждения при свободном падении частиц $2,373 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$ что в 1,42 раза больше, чем в аналогичном опыте без ПАА. С дальнейшим увеличением ПАА в пульпу до $0,12 \text{ кг/м}^3$, скорость осаждения возросла до $5,48 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$, т.е. увеличилась в 3,3 раза. Причем наблюдалось осветление верхнего слоя до прозрачности.

Высота сгущенного слоя, м.



Продолжительность, с.

Рисунок 1 - Зависимость высоты сгущенного слоя от количества ПАА-S-16 и продолжительности процесса: 1 — без добавки; 2 — $0,005 \text{ кг/м}^3$; 3 — $0,03 \text{ кг/м}^3$; 4 — $0,06 \text{ кг/м}^3$; 5 — $0,10 \text{ кг/м}^3$; 6 — $0,12 \text{ кг/м}^3$ (ж:т = 5:1).

Увеличение температуры пульпы с 75 до 90°C повысило скорость осаждения частиц от $2,38 \cdot 10^{-4}$ м/с до $5,84 \cdot 10^{-4}$ м/с (более чем в 2 раза), что объясняется уменьшением вязкости сернокислого раствора. Время осаждения частиц в зоне свободного падения с увеличением температуры от 75 до 90°C сократилось с 5 до 3 минут.

При сопоставлении скоростей отстаивания двух пульп с одним и тем же количеством седипура при 75 и 90°C (рисунки 2 и 3) видно, что величина скорости осаждения частиц в первом случае меньше, чем во втором и равна $4,06 \cdot 10^{-4}$ и $4,34 \cdot 10^{-4}$ м/с соответственно при расходе флокулянта $0,06 \text{ кг/м}^3$. Это в 2,4 раза в первом и в 2,6 раза во втором случае ускорило процесс осаждения частиц по сравнению с процессом отстаивания без флокулянта. Введение седипура способствовало увеличению скорости оседания частиц, а также их уплотнению. При оптимальной дозировке флокулянта равной $0,03\text{--}0,06 \text{ кг/м}^3$, скорость оседания частиц повышается для пульпы (рисунок 2) на 70 % и для пульпы (рисунок 3) на 62 % по отношению к суспензии без флокулянта.

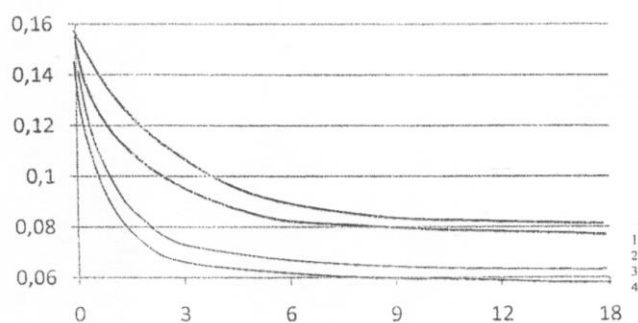
Влияние исследованных флокулянтов, увеличивших скорость оседания частиц приведено в таблице 1.

Таблица 1. Скорость оседания твердых частиц шлама при использовании различных флокулянтов.

№	Марка флокулянта	Скорость, м/ч
1	Без флокулянта	0,60
2	ПАА-S-16	1,94
3	Седикур TF-5	1,56
4	Алклар	0,96
5	Крахмал	0,92
6	ГПАА-637	2,07
7	ГПАА-641	2,09

Таким образом, из испытанных флокулянтов для процесса отстаивания сернокислотных суспензий после выщелачивания обожженной Бозшакольской руды можно рекомендовать следующие флокулянты: ПАА-S-16, седикур TF-5, ГПАА-637, ГПАА-641.

Высота сгущенного слоя, м.



Продолжительность, с.

Рисунок 2 - Зависимость высоты сгущенного слоя от количества седипура и продолжительности процесса при 75 °C: 1 – без добавки; 2 – $0,005 \text{ кг/м}^3$; 3 – $0,03 \text{ кг/м}^3$; 4 – $0,06 \text{ кг/м}^3$.

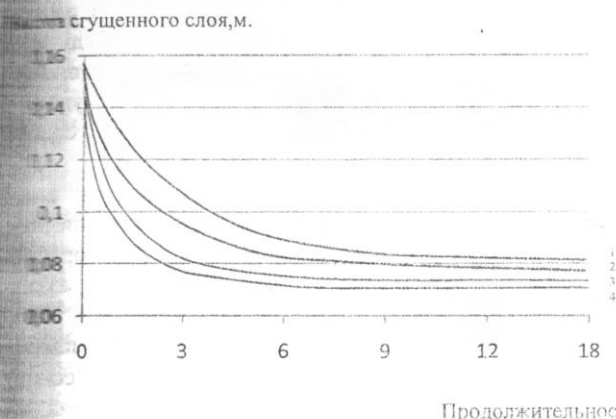


Рисунок 3 - Зависимость высоты сгущенного слоя от количества седикура и продолжительности процесса при 90 °C: 1 – без добавки, 2 – 0,005 кг/м³; 3 – 0,03 кг/м³; 4 – 0,06 кг/м³.

1. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессе очистки воды. М: Стройиздат, 1975.- С.191.
2. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. М: "Наука", 1982.- С.109.

ЭОЖ 34

ДАЛА ДАНАЛЫҒЫНЫҢ ЖАЛҒАСЫ

Мамбетбаева М.К., Конурова П.С
«№8 гимназиясы», Жезқазған қ.

Қазақ қашанда кез келген дауды қызыл тілмен қара тасты қақ жарғандай әділ төрелігін айтып, ақ киізге көтеріп хан сайлаған патшаларға тұжырымды ойлар ұсынып, ердің емес, елдің қамын ойлап, елдің түтіні түзу шығу жолында төреліктерін көрсетіп, елге ұйытқы болғаны тарихтан белгілі. Сонау заманнан бабаларымыздан қалған ақылды өсиеттер мен аңыз әңгімелерді тілге тиек етіп, бүгінгі қоғамда ел арасындағы түсініспеушіліктерді заң тұрғысынан әділ төрелігін айтып жүрген «Медиатор» деген ұғым пайда болды.

Қазіргі дамыған өркениетті елімізде, заманның алға басуына байланысты халықтың мүддесі үшін жана заңдар қабылдануда. Солардың бірі-елімізде 2011 жылдың 28 қаңтарында шыққан және қолданысқа тамыз айында енген «Медиация туралы» заң сот жүйесіне жаңашыл өзгеріс енгізіп, дауды шешудің тағы бір тиімді жолын айқындап берді. Аталған Заң жеке және заңды тұлғалар қатысатын азаматтық, еңбек, отбасылық және өзге де құқық қатынастарынан, сондай-ақ, онша ауыр емес және ауырлығы орташа қылмыстар туралы істер бойынша қылмыстық сот ісін жүргізу барысында және де сотқа дейінгі дауларды шешуге, сонымен қатар атқарушылық іс жүргізуді орындау кезінде туындайтын қатынастар бойынша қолданылады. Жалпы алғанда бітімгершілік біздің бітімімізге, болмысымызға жат емес. Билер сотының қазақ қоғамында құқықтық мәдениеттің қалыптасуында атқарған рөлін тарихқа үңілген кез келген жанның бағамдары анық. Билер – бүгінгінің судьялары. Билердің беделі халықтың мойындауымен, тануымен артып отырды. Өзі сыйлаған, өзі дәріптеген, өзі

Приложение Б
"САТПАЕВ ОҚУЛАРЫ - 2020"
СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫНЫҢ
ЕҢБЕКТЕРІ

I Том

ТРУДЫ САТПАЕВСКИХ ЧТЕНИЙ
"САТПАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ - 2020"

Том I

PROCEEDINGS SATPAYEV'S READINGS
"SATPAYEV READINGS - 2020"
I volume

Алматы 2020 Almaty

УДК 378
ББК 74.58
И С21

Кенжалиев Б.К	–	Проректор по науке, председатель
Жолтаев Г.Ж.	–	Директор ТОО «Институт геологических наук имени К.И.Сатпаева», заместитель председателя
Сыздыков А.Х.	–	Директор Института геологии и нефтегазового дела, заместитель председателя
Бекботаева А.А.	–	Заведующий кафедрой «Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых», ответственный исполнитель
Алдашев А.	–	Директор Института управления проектами
Куспангалиев Б.У.	–	Директор Института архитектуры и строительства
Омарбеков Б.О.	–	Директор Института промышленной автоматизации и цифровизации
Саренова А.С.	–	Директор Института базового образования
Сейлова Н.А.	–	Директор Института кибернетики и информационных технологий
Туйебахова З.К.	–	Директор Института химических и биологических технологий
Турысбекова Г.С.	–	Директор Института металлургии и промышленной инженерии
Узбаева Б.Ж.	–	Директор Научной библиотеки
Баудагулова Г.Т.	–	Специалист минералогического музея кафедры ГСПиРМПИ, ответственный секретарь конференции

«Сатпаевские чтения -2020»: сборнике представлены материалы конференции Сатпаевские чтения.

И С21 – Алматы: КазННТУ имени Сатпаева, 2020. - 718 с

ISBN 978-601-323-209-6

В современном мире цифровые технологии играют все более важную роль в развитии стран, в том числе таких ключевых сфер как инженерия, строительство, высокие технологии, машиностроение и образование

ISBN 978-601-323-209-6

УДК 378
ББК 74.58
И С21

© Казахский национальный
исследовательский технический
университет имени К.И.Сатпаева
УДК 620.197

А.Ж. Алтмышбаева, А.Е. Мажит, Н.С. Швецов

Научный руководитель – Г.Д. Гусейнова, ассоциированный профессор,

кандидат технических наук, доцент

Satbayev University, Республика Казахстан, г.

Алматы

a.altmyshbayeva@satbayev.university

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ.

Аннотация: Количественно скорость коррозии отражают показатели коррозии, среди которых различают весовой (отрицательный и положительный) и глубинный.

По глубинному показателю коррозии оценивают коррозионную стойкость металла, пользуясь десяти- и пятибалльной шкалой. Образец меди был подвергнут химической газовой коррозии при температуре 600 °С. Для него рассчитаны показатели коррозии и определена скорость коррозии меди (мм/год), балл и группа стойкости

Ключевые слова: металл, коррозия, скорость химической коррозии, температура, весовой показатель, глубинный показатель, шкала оценки коррозионной стойкости.

Металлы и их сплавы являются наиболее важными современными конструкционными материалами. В то же время, всюду, где они эксплуатируются, происходит постепенное разрушение металлических конструкций. Коррозия металлов наносит большой ущерб экономике нашей республики. Поэтому столь большое значение придается изучению коррозионных процессов, причин их возникновения и защите металлоконструкций от коррозии.

Показатель коррозии – это величина, по которой можно судить о скорости протекания коррозионных процессов (коррозионного разрушения металла). Глубинный показатель коррозии определяет, на какую глубину распространилась коррозия за определенный отрезок времени, измеряется он, например, в мм/год. Используют его для количественной оценки скорости коррозии.

Для оценки коррозионной стойкости металлов применяются десяти- и пятибалльные шкалы, основанные на глубинном показателе скорости коррозии, который демонстрирует проникновение коррозии в металл, коррозионную проницаемость, т. е. глубину разрушения металла. При этом, фактором, влияющим на этот показатель в первую очередь, является температура. С повышением температуры процессы окисления металлов протекают значительно быстрее, несмотря на уменьшение их термодинамической возможности [1].

Характер влияния температуры на скорость окисления металлов определяется температурной зависимостью константы скорости химической реакции (при кинетическом контроле процесса окисления металла) или коэффициента диффузии (при диффузионном контроле

процесса), которая выражается одним и тем же экспоненциальным законом:

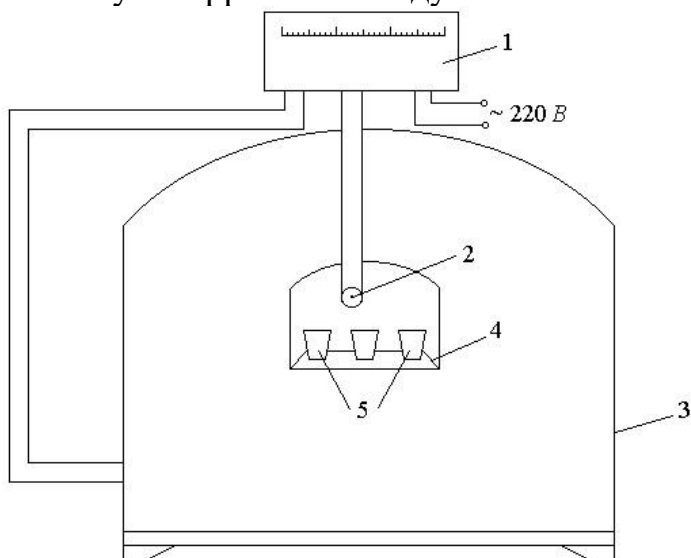
Соотношение между скоростью газовой коррозии металлов и температурой может быть осложнено или нарушено, если с изменением температуры изменяется структура или некоторые другие свойства металла или образующейся на нем пленки [2].

Испытанию подвергали образец из меди. Включали муфельную печь (рисунок 1), нагревали ее до заданной температуры 600 °С. Температуру определяли и поддерживали постоянной с помощью термопары 2 и терморегулятора 1. Испытываемый пластинчатый образец зачищали наждачной бумагой и определяли размеры (3,9x2,9) см² штангенциркулем для нахождения величины поверхности. Затем образец обезжиривали органическим растворителем, протирали фильтровальной бумагой и взвешивали на аналитических весах.

Образец помещали в открытый тигель 5 из огнеупорного материала (фарфора), который находится в гнездах подставок 4 из жаростойкой стали; закрыв печь, выдерживали заданное время (1 ч) при соответствующей температуре.

После этого, открыв дверцу печи, с помощью специальных щипцов закрывали тигель с образцом крышками (во избежание потери части окалины, кусочки которой при остывании образцов часто от них отскакивают), извлекали щипцами подставку с тиглем из печи и ставили его на лист асбеста. После 10-15 минут остывания на воздухе тигель с крышками помещали в эксикатор для окончательного охлаждения. По охлаждении образец взвешивали.

Рисунок Б.1 – Схема установки для испытания металлов на газовую коррозию в воздухе



1 – электронный терморегулятор; 2 – термопара; 3 – муфельная печь; 4 – подставка для тиглей; 5 – тигли с исследуемыми образцами.

Отрицательный показатель изменения массы κ_m^- рассчитывали по формуле:

$$\kappa_m^- = k + (A_{Cu}/A_O) = 0,2475(63,546/16) = 0,9829_m \quad (1)$$

где A_{Cu} – атомная масса меди; A_O – атомная масса кислорода.

Глубинный показатель коррозии, скорость коррозии Π (мм/год), определяющий фактор оценки скорости металлов и сплавов по десятибалльной и пятибалльной международным шкалам рассчитывается по формуле:

$$\Pi = \kappa_m^- \cdot 8,76 / \rho_{Cu} \quad (2)$$

где ρ_{Cu} – плотность меди, г/см³ ($\rho_{Cu}=8,93$ г/см³);

$$\Pi = 0,9829 \cdot 8,76 / 8,93 = 0,964 \text{ (мм/год)}.$$

Таким образом, по десятибалльной шкале [3] медный образец обладает оценкой стойкости 5 баллов и относится к группе «стойкие металлы».

По пятибалльной шкале образец [3] обладает оценкой стойкости 2 балла и относится к той же группе – «стойкие металлы».

Литературы:

1. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. 2-е издание, стереотипное - М.: Альянс, 2006.
2. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 2009.
3. Семенова И.В., Флорианович Г. М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.

А.Ж. Алтмышбаева, А.Е. Мажит, Н.С. Швецов., Г.Д. Гусейнова

Мыстың химиялық коррозиялану жылдамдығына температураның әсерін зерттеу

Андатпа. Сандық жағынан коррозия жылдамдығы коррозия көрсеткіштерімен сипатталады, олардың арасында салматтық (теріс және оң) және тереңдік көрсеткіштері деп бөлінеді.

Коррозияның тереңдігінің индексіне сәйкес металлдың коррозияға төзімділігі он және бес балдық шкала бойынша бағаланады. Мыс үлгісі 600 °C температурада химиялық газ коррозиясына ұшырайды. Ол үшін коррозия көрсеткіштері есептелді және мыстың коррозия деңгейі (мм / жыл), балл және қарсылық тобы анықталды.

Түйін сөздер: металл, коррозия, химиялық коррозия жылдамдығы, температура, салмақ индикаторы, тереңдік көрсеткіші, коррозияға төзімділік рейтингісі.

A.Zh. Altmyshbayeva, A.E. Mazhit, N.S. Shvetsov., G.D. Gusseyanova

Study of the influence of temperature on speed chemical corrosion of copper

Abstract: Corrosion indicators reflect quantitatively the corrosion rate, among which there are weight (negative and positive) and deep.

According to the depth index of corrosion, the corrosion resistance of the metal is estimated using a ten- and five-point scale. The copper sample was subjected to chemical gas corrosion at a temperature of 600 °C. Corrosion indicators were calculated for it and the corrosion rate of copper (mm / year), score and resistance group were determined

Keywords: metal, corrosion, chemical corrosion rate, temperature, weight indicator, depth indicator, corrosion resistance rating scale.